

東京大学大学院 新領域創成科学研究科  
環境システム学専攻

平成 28 年度  
修士論文

超臨界水中における有機硫黄化合物の分解挙動  
および触媒被毒に関する検討

2017 年 2 月 23 日提出

47-156669 鈴木 萌

指導教員 布浦 鉄兵 准教授

# 目次

第1章 緒言	3
1-1 エネルギーの動向	3
1-2 再生可能エネルギー	5
1-2-1 再生可能エネルギーの定義	5
1-2-2 再生可能エネルギー導入の背景	5
1-3 バイオマス	5
1-3-1 バイオマスとは	5
1-3-2 バイオマスの現状	6
1-3-3 食品廃棄物のバイオマス利用	8
1-3-3-1 バイオエタノール	8
1-3-3-2 メタン発酵	9
1-4 超臨界水ガス化	10
1-4-1 超臨界水の概要	10
1-4-2 超臨界水ガス化の概要	13
1-4-3 バイオマスの超臨界水ガスの既往研究	13
1-5 本研究の目的	16
1-6 本書の構成	17
第2章 実験方法及び計算方法	18
2-1 本研究の実験方法及び計算方法	18
2-1-1 実験試料	18
2-1-1-1 L-システイン	18
2-1-1-2 タウリン	18
2-1-1-3 スポンジニッケル触媒	19
2-1-2 装置	19
2-1-2-1 回分式ガス化装置	19
2-1-2-2 流通式ガス化装置	20
2-1-2-3 溶融塩浴	20
2-1-2-4 ガスサンプリング装置	22
2-1-3 実験手順	23
2-1-3-1 回分式ガス化装置における実験手順	23
2-1-3-2 流通式ガス化装置における実験手順	23
2-1-4 分析方法	24

2-1-4-1	ガスクロマトグラフィー .....	24
2-1-4-2	TOC/TN 分析計 .....	25
2-1-4-3	イオンクロマトグラフィー .....	26
2-1-4-4	ポータブル簡易全窒素全りん計 .....	27
2-1-4-5	ガスクロマトグラフ質量分析計 .....	27
2-1-4-6	高速液体クロマトグラフィー .....	28
2-1-4-7	メチレンブルー比色変法 .....	28
2-1-4-8	誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) .....	29
2-1-4-9	SEM-EDX .....	30
2-2	計算方法 .....	30
2-2-1	ガス化率の算出 .....	30
2-2-2	流出 TOC 比の算出 .....	31
<b>第 3 章</b>	<b>超臨界水ガス化における含硫有機化合物の分解挙動に関する検討</b> .....	<b>32</b>
3-1	回分式超臨界水ガス化装置によるガス化率の比較 .....	32
3-1-1	L-システインの超臨界水ガス化における気体生成物の経時変化 .....	32
3-1-2	タウリンの超臨界水ガス化における気体生成物の経時変化 .....	35
3-2	超臨界水ガス化における液体生成物中の全窒素の挙動 .....	37
3-3	超臨界水ガス化における液体生成物中の硫黄化合物の検出 .....	39
3-4	無触媒での流通式ガス化装置を用いた有機硫黄化合物の超臨界水ガス化 .....	44
<b>第 4 章</b>	<b>触媒添加による含硫化合物の超臨界水ガス化挙動に関する検討</b> .....	<b>49</b>
4-1	超臨界水ガス化におけるスポンジニッケル触媒の効果に関する検討 .....	49
4-2	Ni 及び SUS316 板に対する硫黄化合物の影響に関する検討 .....	56
4-3	超臨界水ガス化における硫黄化合物の分解経路の検討 .....	62
<b>第 5 章</b>	<b>触媒の長時間使用に関する検討</b> .....	<b>65</b>
5-1	長時間連続実験による有機硫黄化合物の触媒活性への影響 .....	65
<b>第 6 章</b>	<b>本研究の総括及び今後の展望</b> .....	<b>70</b>
6-1	本研究の総括 .....	70
6-2	今後の展望 .....	70
<b>Appendix</b>	<b>.....</b>	<b>72</b>
	超臨界水を用いた実験の安全確保について .....	72
	使用試薬の選出 .....	72
	流通式ガス化装置のポンプ性能の確認 .....	72
	緊急停止 .....	73
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>74</b>
<b>謝辞</b>	<b>.....</b>	<b>79</b>

## 第1章 緒言

### 1-1 エネルギーの動向

日本国内では 1970 年代までの高度経済成長期に国内総生産（GDP）の伸び率を超える形でエネルギーの消費が増加し、1970 年代に起きた二度のオイルショックを受け、国内の製造業を中心に省エネ志向が高まったという背景がある<sup>[1]</sup>。そのため、現在の日本の GDP に対するエネルギー消費量は世界的に見ても比較的低い。特に 2013 年度は過去最高の実質 GDP を記録し、2014 年は前年度より実質 GDP は少し低下したものの、最終エネルギー消費量は 2000 年代に入ってから以降最も低い値となった（図 1-1、1-2）<sup>[2]</sup>。しかし、日本のエネルギー自給率（＝国内産出／一次エネルギー供給×100）は 6.0%と非常に低い。この原因は 2 つあり、国内の一次エネルギーが石炭から石油や天然ガスに移行したことと、東日本大震災後に国内の原子力発電所のほとんどが稼働停止し、原子力から生み出されるエネルギー量が減少したためである。図 1-3 に 2014 年現在の日本の原油輸入国とその内訳を示す<sup>[2]</sup>。このグラフから日本が原油の多くを中東から輸入していることがわかる。中東の情勢は非常に不安定であり、日本に原油を船舶で輸送する際に通過するマラッカ海峡やホルムズ海峡での海賊行為も後を絶たない。また、2016 年末に石油輸出国機構（OPEC）加盟国とロシア等の非加盟国は 15 年ぶりに協調減産に合意している。こうした背景から石油依存型のエネルギー利用ではなく、再生可能エネルギーを含めた持続可能性の高いエネルギー利用が求められている。

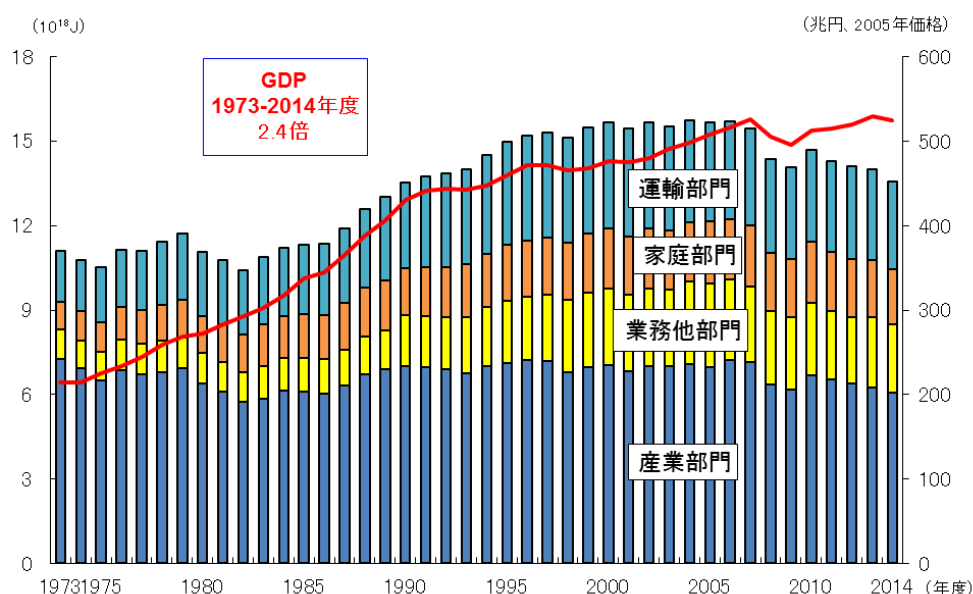


図 1-1：最終エネルギー消費と実質 GDP の推移<sup>[2]</sup>

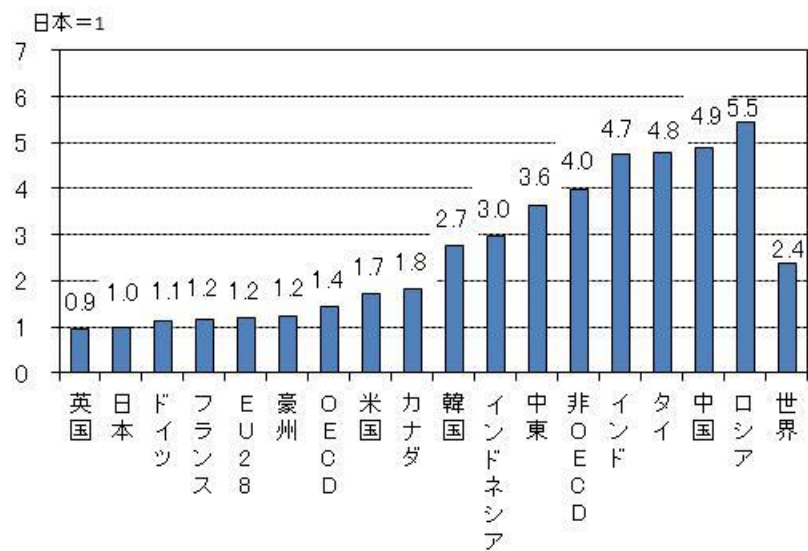


図 1-2：実質 GDP 当たりのエネルギー消費の主要国比較(2013 年)<sup>[2]</sup>

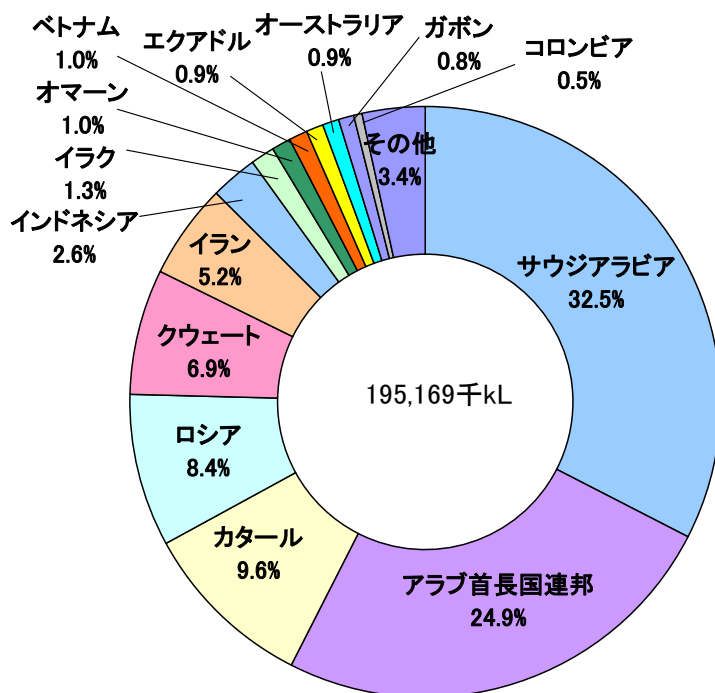


図 1-3：日本の原油輸入国（2014 年現在）<sup>[2]</sup>

## 1-2 再生可能エネルギー

### 1-2-1 再生可能エネルギーの定義

日本国内における再生可能エネルギーの規定は、「エネルギー供給事業者による非化石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効な利用の促進に関する法律」（以下「エネルギー供給構造高度化法」）によれば、「エネルギー源として永続的に利用することができる」と認められるもの」である。ここに当てはまるものは、太陽光、風力、水力、地熱、太陽熱、大気中の熱その他の自然界に存する熱、バイオマス（動植物に由来する有機物であってエネルギー源として利用することができるもの）の 7 つである。

### 1-2-2 再生可能エネルギー導入の背景

先にも記したように日本では石油や天然ガスなどの化石燃料が主なエネルギー源でありそのほとんどを海外に依存している。そのため、供給状況が世界情勢に左右されており、1970 年代には 2 度に渡るオイルショックを経験した。この時の反省から日本国内では特に製造業において省エネルギーの志向が高まった。その志向は 2000 年代に入り広く一般にも広がった。世界的に見れば新興国の台頭によるエネルギー需要の増大や中東情勢による化石燃料の市場価格の急な変動が起きており、エネルギー市場が不安定になっている。同時に化石燃料の燃焼によって生じる温室効果ガスの削減が求められている。

こうした背景からエネルギーの安定供給が叫ばれ、「エネルギー源として永続的に利用することができる」と認められるもの」として再生可能エネルギーの導入が求められている。

## 1-3 バイオマス

### 1-3-1 バイオマスとは

バイオマスとは、化石燃料以外のエネルギー源として利用できる生物資源である。しかし、バイオマスの言葉の定義は厳密には決められておらず、「ある一定量集積した動植物資源とこれを起源とする廃棄物の総称」とされることが多い<sup>[3]</sup>。バイオマスには大きく分けて廃棄物系バイオマスと植物系バイオマスがあり、日本国内において利用が推進されているのは主に廃棄物系バイオマスである。廃棄物系バイオマスには製紙工業などの製造業などにおいて排出される産業廃棄物や農林・畜産業の過程で排出される廃棄物や副産物、一般ごみなどの一般廃棄物が含まれている。特に日本では産業廃棄物由来のバイオマスの利用が求められている。平成 25 年度の産業廃棄物の排出量は約 3 億 8500 万 t で

ある。このうち電気・ガス・熱供給・水道業の排出量が最も多く、25.4%を占めている。パルプ・紙・紙加工品製造業からの排出量は 7.9%にあたる 3044 万 t であり、食品廃棄物は 2.2%にあたる 865 万 t である<sup>[4]</sup>。これらを有効に活用することが現在求められている。

### 1-3-2 バイオマスの現状

日本では 2002 年 12 月に「バイオマス・ニッポン総合戦略」が閣議決定され、日本においてバイオマスを総合的に最大限活用できる社会の実現に向けた指針を示した。この「バイオマス・ニッポン総合戦略」では 2010 年度におけるバイオマスの利用目標値が掲げられており、そこでは廃棄物系バイオマス 80%以上、未利用バイオマス 25%以上を活用するとしていた。その後、「京都議定書目標達成計画」、「バイオ燃料技術革新計画」、「バイオマス活用推進基本法」、「エネルギー基本計画」など 2010 年までにバイオ燃料やバイオマスエネルギーの利用に関する様々な政策や法整備が進んだ。しかし、2011 年 3 月に起きた東日本大震災を受け、「エネルギー基本計画」の改定や「日本再生の基本戦略」の施行が行われ、原発への依存度の低下とより具体的なバイオマスの活用目標が定められた。

バイオマスの種類別目標の例を挙げると、2020 年までに下水汚泥は 85%、食品廃棄物は 40%、農作物非食用部は 45%である。これらの数値は炭素換算における利用率である。展開の方向性としては、下水汚泥はバイオガス化や固形燃料化、食品廃棄物は肥飼料利用とメタン発酵等によるエネルギー回収、農作物非食用部は堆肥、飼料、燃料等への転換としている。こうした目標の背景には次のような現状がある。図 1-4 に 2010 年の主なバイオマスの賦存量と利用可能量を示す。製紙工場で排出される黒液（利用率 100%）や家畜排せつ物（同 90%）、下水汚泥（同 73%）、製材工場等残材（同 95%）、建設発生木材（同 90%）の利用率は比較的高いが、食品廃棄物の利用率は 27%、農作物非食用部の利用率は 30%、林地残材はほとんど未利用となっている<sup>[5]</sup>。こうした利用率の低いバイオマスは発生地が散在し、オンサイトでの処理・利用がなかなか進まなかったり、構成成分がエネルギーとして利用する際に取り扱いが難しいといった理由が挙げられる。

こうした背景から制度やガイドラインの整備がさらに進んだ。例えば、廃棄物系バイオマス活用ロードマップを環境省が作成したり、バイオマスや再生可能エネルギーなど新エネルギーの活用設備の減税、新エネルギーによって発電された電気の買取制度の充実を図ってきたことが挙げられる。しかし、図 1-5 に示す日本のバイオマス発電設備の累積導入量の内訳をみても分かるとおり、未利用のバイオマスの利用はなかなか進まないのが現状である<sup>[6]</sup>。

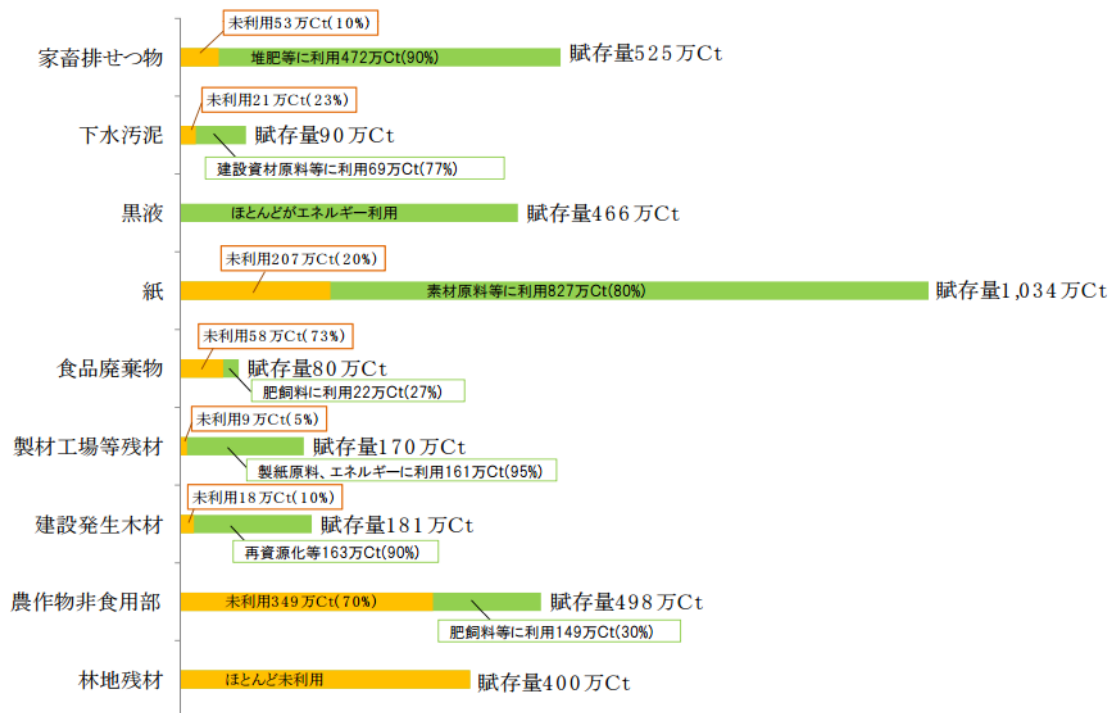


図 1-4：バイオマスの賦存量と利用可能性<sup>[5]</sup>

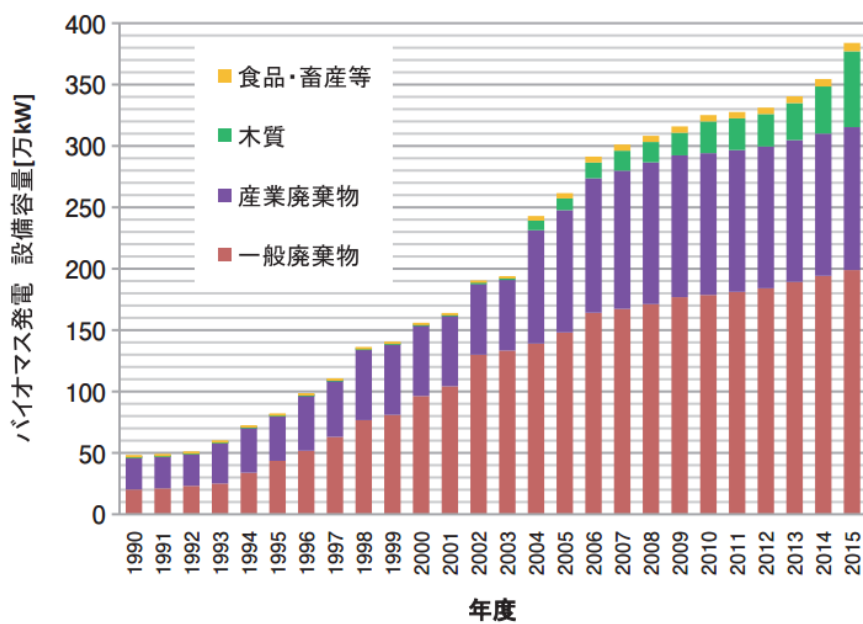


図 1-5：日本のバイオマス発電設備の累積導入量<sup>[6]</sup>



### 1-3-3 食品廃棄物のバイオマス利用

前節でも記述した通り、食品廃棄物の 2010 年における利用率は他のバイオマスと比べて低いため、更なる利用が求められている。そのため、様々な利用手法が提案・研究・事業化されている。そこで本節では現在行われている食品廃棄物のバイオマス利用方法について記載する。

#### 1-3-3-1 バイオエタノール

バイオエタノールはバイオマスに含まれる糖を酵母などの微生物によって嫌気性条件下で生成されたエタノールを指す。微生物の働きによって糖からエタノールを生成する反応をエタノール発酵という。エタノール発酵の原理は、グルコースやフルクトースなどを嫌気性条件下でエタノールと二酸化炭素に変換する反応によって成り立っている。反応式は以下のとおりである<sup>[3]</sup>。

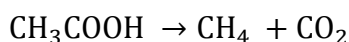


エタノール発酵自体は古くからアルコール発酵の一つとして知られており、酒造のために利用されてきた。糖類をエタノール発酵できる微生物には酵母菌や細菌、糸状菌があり、工業用、燃料用エタノールの生成には *Saccharomyces cerevisiae* が利用されている。*S. cerevisiae* は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロースなどのヘキソースの単糖類と二糖類を発酵することができる<sup>[3]</sup>。また、デンプンを多く含むバイオマスからバイオエタノールを得るためにデンプン糖化力のある糸状菌を使うこともある。

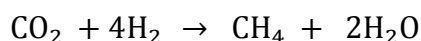
バイオマスの利用法としてバイオエタノールの生成が推進される理由として、糖質のエネルギーを約 90% 保持するため、非常にエネルギー効率の良い技術であることが挙げられる<sup>[3]</sup>。バイオエタノール源としてはサトウキビ（絞り汁のケーンジュースも含む）やトウモロコシ、生カンショといった農作物、バガスや廃木材などセルロースが含まれる廃棄物、食品廃棄物のように炭水化物を含む廃棄物が使用されている。現在、日本では実用規模の取り組みはなされていないが実証プラントの建設・運転は行われている。経済産業省や環境省、農林水産省が進めたプロジェクトの例としては、規格外小麦を使用した燃料用エタノールと E3 の製造（北海道十勝地区）、食品廃棄物からの燃料用エタノール製造（福岡県北九州市）、サトウキビを使用した燃料用エタノールと E3 の製造（沖縄県伊江村、宮古島）の実証プラントがある<sup>[7],[8],[9]</sup>。これらの実証プラントで得られた E3（エタノール混合率 3% の燃料）は公用車等を使用した走行実験も行われている<sup>[7]</sup>。

### 1-3-3-2 メタン発酵

メタン発酵は、バイオマスを嫌気性細菌の働きによって分解することでメタンと二酸化炭素を多く含むバイオガスを得る技術である。メタン発酵のプロセスは嫌気性条件下での反応後、加水分解過程、酸生成過程、メタン生成過程の3つに大別される。メタン発酵槽に投入された多糖類やタンパク質、脂質は加水分解細菌によって加水分解され、糖、アミノ酸、脂肪酸やグリセリンに分解される。次に酸生成細菌によって酢酸やギ酸を生成する。この過程では水素や二酸化炭素も生成される。最後に酸生成細菌によって生成された酢酸や水素を利用してメタン生成微生物の働きでメタンと二酸化炭素が生成される。通常メタン発酵によって生成されるメタンは70%が酢酸由来である。酢酸からのメタン生成は次式で表される<sup>[3]</sup>。



また、水素と二酸化炭素からのメタン生成は次式で表される<sup>[3]</sup>。



こうして生成されたバイオガスはバイオガス用のボイラ燃料やガスエンジンに導入して発電に使用されることが多い。近年では得られたメタンを水素に改質して燃料電池の燃料として使用したり、一部ではバイオガスを精製し、圧縮天然ガス車の燃料として使用することも検討されている。メタン発酵の長所としては、微生物の働きによる反応であるため、通常は常温常圧で処理することができ、乾燥の前処理も必要ない点や多種多様な微生物の働きにより様々なバイオマスの処理が可能な点が挙げられる。一方で短所としては反応速度が遅いため処理に数日から1ヶ月程度かかり、処理量が少ない点（農林水産省の試算によると処理量は1~100 t/dayでストーカ式焼却炉やガス化熔融炉式ごみ焼却場の3~300分の1）、メタン発酵後の消化液が高BOD、高CODであり、処理にコストが掛かる点が挙げられる<sup>[3],[10],[11],[12]</sup>。

## 1-4 超臨界水ガス化

食品廃棄物の利用が進まない要因として、発生地、高含水率、成分の多様性が挙げられる。これらの問題を解決する手法として超臨界ガス化が挙げられる。そのため、本項では超臨界水ガス化や超臨界水の概要を説明する。

### 1-4-1 超臨界水の概要

超臨界水とは、臨界温度  $374^{\circ}\text{C}$ 、臨界圧力  $22.1\text{ MPa}$  の臨界点を超えた状態の水を指す（図 1-6）<sup>[13]</sup>。超臨界水は温度が高いため、気体の特性である分子が大きな運動エネルギーを持つ性質と同時に、高圧であるため、液体が持つ分子同士が集まって安定する性質も持っている。臨界点を超えると気液平衡線がなくなるため、超臨界水は均一相を維持する。こうした通常の水とは違う性質を超臨界水は持っており、密度、誘電率、イオン積の特徴も異なる。

図 1-7 に水の密度の温度・圧力依存性を示す<sup>[14]</sup>。このグラフから、温度上昇に伴って密度が減少することがわかる。また、曲線 b を見ると臨界温度では密度が連続的に変化することがわかる。

図 1-8 に水の比誘電率の温度・圧力依存性を示す<sup>[15]</sup>。誘電率は対象の溶媒と真空の誘電率の比を表したもので、比誘電率が大きいほど極性が高い物質と混合することができる。通常の水は  $25^{\circ}\text{C}$  の時、比誘電率が  $78$ <sup>[16]</sup> と高いため、無機塩などの極性を持つ物質をよく溶かす。しかし、超臨界水の場合は  $50\text{ MPa}$  以下では誘電率は一桁であり、臨界点近傍では  $5\sim 6$  を示す。これは一般的な有機溶媒と同等であるため、通常の水であれば溶解しない有機物などの低極性物質とも混合する。

図 1-9 に水のイオン積の温度・圧力依存性を示す<sup>[17]</sup>。通常の水のイオン積は  $10^{-14}\text{ mol}^2/\text{L}^2$  である。超臨界水中のイオン積は、 $300^{\circ}\text{C}$  付近まで徐々に大きくなるが、その後は減少し、 $400^{\circ}\text{C}$  付近で  $10^{-23}\text{ mol}^2/\text{L}^2$  になる。そのため、超臨界水反応場においては無機塩の存在、酸や塩基の存在の影響を受ける<sup>[13]</sup>。

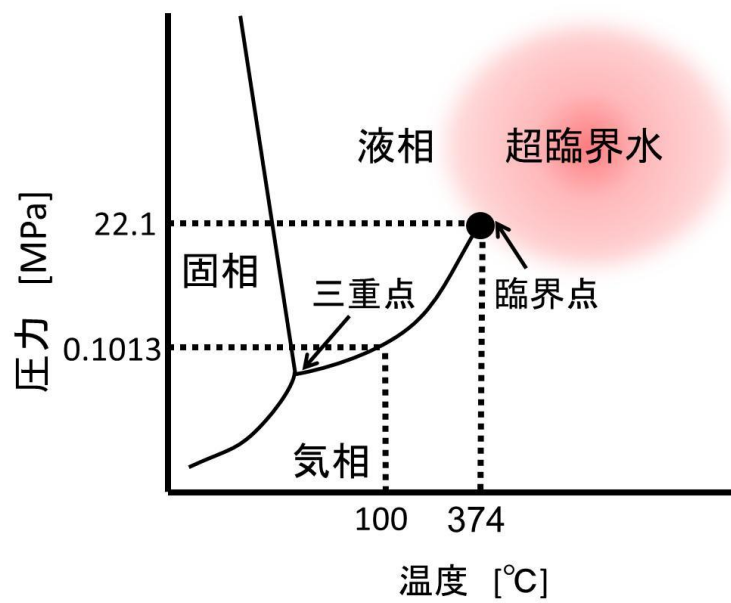


図 1-6 : 水の状態図<sup>[13]</sup>

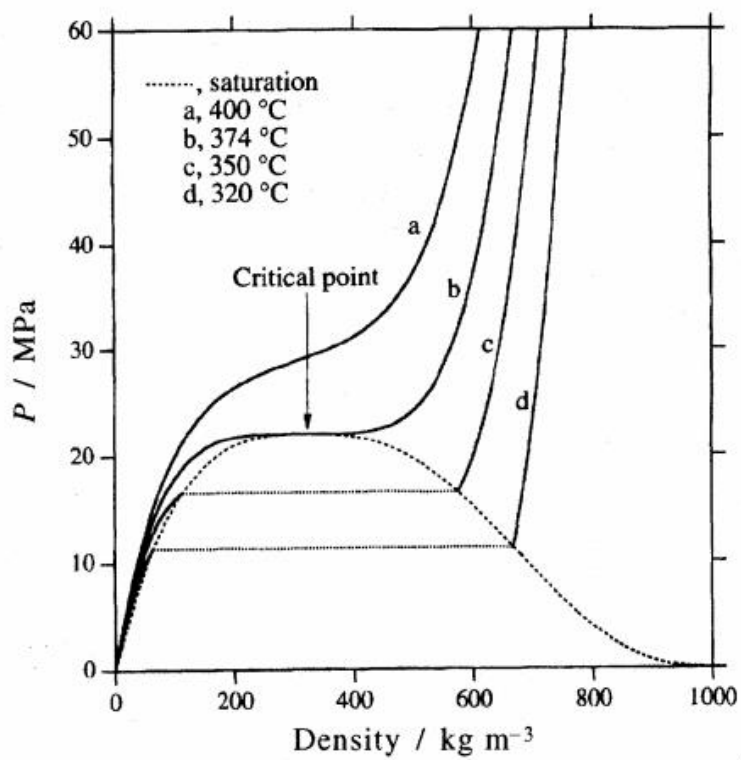


図 1-7 : 水の密度の温度・圧力依存性<sup>[14]</sup>

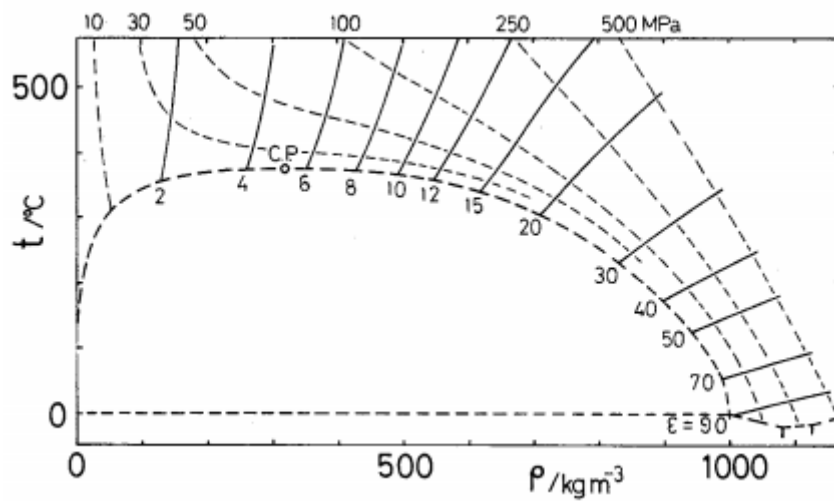


図 1-8：水の比誘電率の温度・圧力依存性<sup>[15]</sup>

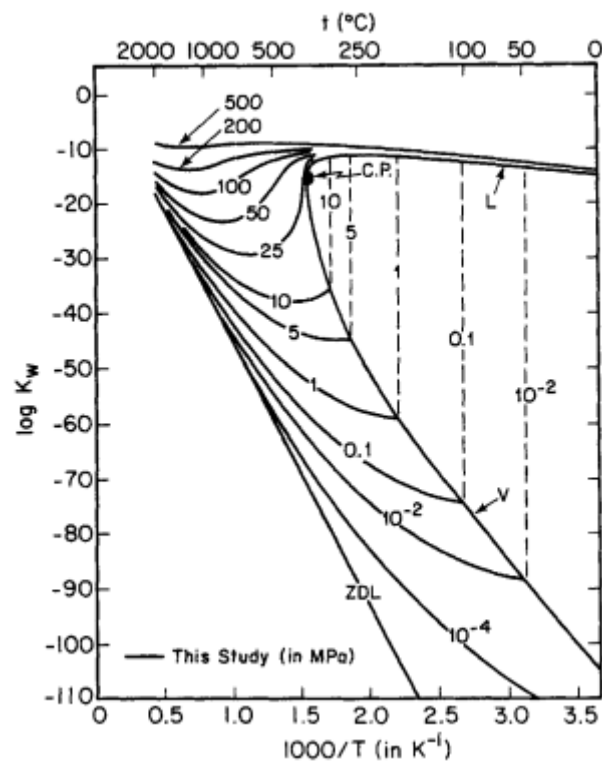
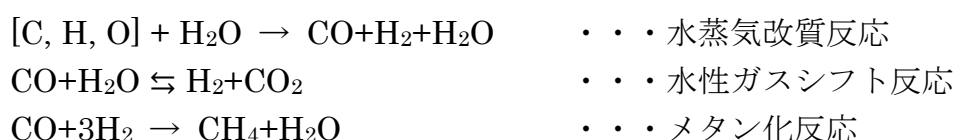


図 1-9：水のイオン積の温度・圧力依存性<sup>[17]</sup>

#### 1-4-2 超臨界水ガス化の概要

前節で述べたとおり、超臨界水は均一相で有機物のような低極性の物質ともよく混合し、反応性に富む性質を持っている。そのため、バイオマスのような有機物を多く含む物質を超臨界水に投入すると分解が進行し、水素やメタンなどの燃料ガスに転換することができる。この手法を超臨界水ガス化という。超臨界水ガス化の際、組成にもよるが投入したバイオマスは熱分解及び加水分解が迅速に進行し、水溶性化合物に転換される。その後はガス化もしくはチャーやタールと呼ばれる難分解性の副生成物が発生する。一般的な超臨界水ガス化反応の式を以下に示す<sup>[3]</sup>。



超臨界水ガス化は含水率の高いバイオマスに適用することができ、メタン発酵に比べて反応速度が速いため、反応器を小さくすることができる。例えば、産業技術研究所が行った超臨界水ガス化実験ではニッケル触媒や炭酸ナトリウム触媒を用いて 400℃、25 MPa の条件下でセルロースを昇温 1 時間、反応時間 1 時間処理することで完全にガス化できたと報告している<sup>[3]</sup>がメタン発酵は数日～1 ヶ月程度の滞留時間が必要であり、滞留時間の延長に伴って反応槽の規模も大きくなる<sup>[3],[10]</sup>。そのため、バイオマスの超臨界水ガス化に関する研究が数多く行われている。後節では、バイオマスの超臨界水ガス化についての既往研究について述べる。

#### 1-4-3 バイオマスの超臨界水ガスの既往研究

前節で述べたように超臨界水ガス化は含水率の高いバイオマスの処理に向いている。そのため、既往研究では下水汚泥や食品廃棄物などの実バイオマスやこれらの廃棄物に含まれる物質をモデル物質として使用した研究が多い<sup>[19]</sup>。

モデル物質にはバイオマスのなかでも草本系に多く含まれるセルロースやリグニンを取り扱ったものが数多い。例えば、M. Sasaki らの研究ではセルロースの超臨界水ガス化を行っており、分解経路や速度論について明らかにしている<sup>[20]</sup>。このような草本系バイオマスの中でもより実廃棄物に根差した研究を行っている例に S. Nanda らの果物や野菜の廃棄物に含まれるフルクトースをモデル物質とした研究がある<sup>[21]</sup>。550～700℃、基質濃度 4～10 wt%、滞留時間 30～75 秒で実験を行った結果、圧力条件 25 MPa では温度 700℃、基質濃度 4 wt% 滞留時間 60 秒を最適としている。同時に水酸化カリウムや水酸化ナトリ

ウムを触媒として添加した際には、無触媒時に比べて生成ガス量が増加することを明らかにしている<sup>[21]</sup>。また、T. Samanmulya らは食品廃棄物に含まれるタンパク質の構成物質であるアミノ酸、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、プロリンを流通式ガス化装置を用いて 500～600℃でガス化し、アミノ酸の構造変化に対する分解特性を明らかにしている<sup>[22]</sup>。宗綱らは食品廃棄物の超臨界水ガス化の基礎的検討としてグルコースや模擬食品廃棄物の超臨界水ガス化を流通式装置を用いて行っている。その際、模擬食品廃棄物の超臨界水ガス化によって生成されたガスの 6 割が水素であるとしている<sup>[23]</sup>。実廃棄物の超臨界水ガス化に関する研究としては、松村らが豚糞や牛糞、刈草など各種バイオマスに関する超臨界水ガス化反応速度定数の比較を行っている<sup>[24]</sup>。また、岡島らが超臨界水ガス化による食品廃棄物からの水素製造の研究を行っており、おからや焼酎廃液脱水ケーキを処理して H<sub>2</sub>O/C モル比が 20 のときにおから 1 g（含水率 75%）からは 2000 mL、焼酎廃液脱水ケーキ 1 g（含水率 75%）からは 2300 mL の水素を得ており、水酸化カリウムを触媒として用いることで水素のガス化率 200%を達成している<sup>[25]</sup>。

また、バイオマスの超臨界水ガス化の研究では触媒を使用することが一般的であり、臨界点近傍ではニッケルやルテニウムを使用することが多く、600℃近傍では活性炭やアルカリなどの触媒が用いられる。触媒を使用する理由としては、チャーやタールなどの副生成物の抑制や水素、メタンなどの生成反応の促進などが挙げられる<sup>[12]</sup>。T.Yoshida と Y.Oshima らはグルコースとリグニンスルホン酸エステルの混合物の超臨界水ガス化をニッケル触媒を用いて、泉崎らは木質系バイオマスとリグニンの超臨界ガス化をルテニウム触媒を用いてそれぞれの金属が超臨界ガス化のガス化率向上に寄与していることを明らかにした<sup>[26],[27]</sup>。中村らは 1 wt%のグルコースに 0.2 wt%の活性炭を加えて超臨界水ガス化することで 86%の炭素ガス化率が得られたとしている<sup>[28]</sup>。Y. Lu らはグルコースの超臨界水ガス化において Ni 触媒の補助金属を変えることで、ガスの生成量と生成割合が変化することを明らかにしている<sup>[29]</sup>。

こうしたモデル物質や実バイオマスを超臨界水ガス化する際に問題となるものの一つにヘテロ元素の存在がある。ヘテロ元素とは炭素や水素、酸素以外の元素を指す。そのため、ヘテロ元素の挙動について調査した論文も存在する。S. Y. Bircan らは L-システインやホスホセリンを都市廃棄物のモデル物質として使用し、ヘテロ元素を含む有機物の超臨界水ガス化における生成物を明らかにしている<sup>[30]</sup>。こうしたヘテロ元素の超臨界水中での挙動を明らかにする一方で M. Osada らはリグニンのルテニウム触媒を用いた超臨界水ガス化を行なっている。その際、反応系に硫黄化合物が存在することでガス収率が低下し、その原因がルテニウム触媒表面に生成されたルテニウムの硫化物であると述べて

いる<sup>[31]</sup>。M. Osada の研究以外でも実バイオマスの超臨界水ガス化に際して硫黄が原因と考えられる触媒の失活化が報告されている。福井の研究では亜臨界水処理した下水汚泥の超臨界水ガス化をニッケル触媒を用いて行った際、運転時間の延長に伴ってガス化率が低下し、失活と思われる挙動を報告している。同時にこの原因は硫黄やリンなどのヘテロ元素が触媒表面に析出したためとしている<sup>[32]</sup>。また、D. C. Elliott らはニッケル触媒を用いてビールの発酵残渣を超臨界水ガス化した際に、ヒドロキシアパタイトや硫化ニッケルが触媒表面に付着しており、これらによって触媒が失活したことを示唆している<sup>[33]</sup>。

このように食品廃棄物の超臨界水ガス化を行う際にはヘテロ元素の存在を無視することはできない。食品廃棄物に含まれる硫黄分は 1 wt%未満<sup>[34]</sup>であるが、触媒の失活や生成ガス量の生成量に影響を与えることが報告されている。したがって、硫黄化合物の超臨界水中での挙動に関する知見が求められるが、詳細な検討は少ないため、モデル物質を限って分解特性を明らかにすることや、夾雑物質の影響を明らかにする詳細な検討が求められる。



### 1-5 本研究の目的

前節で述べた通り、実バイオマスを用いた超臨界水ガス化におけるヘテロ元素の影響が懸念されている。しかし、詳細な硫黄化合物の分解特性やそれに伴った触媒被毒に関する議論は少ない。そのため、本研究では利用率が低く、今後更なる利用推進が求められる食品廃棄物中に含まれる硫黄化合物をモデル物質として選出した。L-システインはアミノ酸の一種であり、食品廃棄物に含まれるタンパク質を構成する物質であり、タウリンは主に魚介類に含まれる成分であることから選出した。同時に硫黄を含む置換基が異なるため、ガス化特性や反応系への影響も異なると考えた。これらのモデル物質を用いて、硫黄化合物の超臨界水ガス化における分解特性を検討することを本研究の目的としている。

## 1-6 本書の構成

前節で述べたとおり、本研究では実バイオマスにも含まれていることが予想される L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化を行い、ヘテロ元素の挙動とそれらが触媒等に与える影響の要因について検討することを目的としている。以下に本論文の構成を記載する。

第 2 章では、行った実験の方法や装置構成、各種分析手法などを示している。

第 3 章では、有機硫黄化合物である L-システイン及びタウリンの分解特性について、様々な分析方法を用いて多角的に検証した結果をまとめている。

第 4 章では、4-1 に超臨界水ガス化に用いられるスポンジニッケル触媒を用いた実験結果を記している。4-2 ではスポンジニッケル触媒に含まれる Ni や反応器の材質である SUS316 が超臨界水ガス化に与える影響を検討した。4-3 では第 3 章と第 4 章の結果から推察される L-システイン及びタウリンの分解経路について記載した。

第 5 章では、スポンジニッケル触媒を用いた長時間連続実験の結果をまとめている。

第 6 章では、本研究の総括と触媒を用いた硫黄化合物の超臨界水ガス化プロセスに関しての今後の展望を記述した。

また、Appendix として超臨界水ガス化実験を行う上での留意点や筆者の実験を例とした操作手順等を記載した。

巻末には、参考文献の一覧を掲載した。

## 第 2 章 実験方法及び計算方法

ここでは本研究の実験において使用した試薬、装置、分析手法、計算方法について記述する。

### 2-1 本研究の実験方法及び計算方法

#### 2-1-1 実験試料

今回の超臨界水ガス化実験では硫黄の挙動について調査するため以下の有機硫黄化合物をモデル物質として使用した。

##### 2-1-1-1 L-システイン

L-システインは分子量 121.15、化学式  $C_3H_7NO_2S$  で 生体中のタンパク質を構成するアミノ酸の一つであるシステインの L 体物質で有機硫黄化合物の一種である (図 2-1) [1], [2]。L-システインは生体内でメチオニンから生成され、ジスルフィド結合を作ることタンパク質を構成する [2]。医学的効能としては湿疹、蕁麻疹、薬疹等の改善に効果があるとされ、多くの医薬品に添加されている [3]。L-システインは食品廃棄物中に主に生物由来の物質として含まれると考えられる [4]。L-システインはグルコースなどの糖と Maillard 反応を起こす。Maillard 反応は加熱や共存下の長期保存によって進行する。この時、キャベツやニンニクなどの臭いの原因となる物質が生成される。そのため、食品廃棄物の臭いの原因の一つにもなっている [2]。

##### 2-1-1-2 タウリン

タウリンは分子量 125.15、化学式  $C_2H_7NO_3S$  の物質であり、生体内でシステインの代謝物の一つとして生体に存在する (図 2-1) [2], [5]。カルボキシル基を持たないためアミノ酸ではないが非必須アミノ酸と言われる。カルボキシル基をもたないため、タンパク質に必要な結合をつくることができず、生体内では遊離した状態で存在する物質である。タウリンは動物性食品に広く分布し、特に海産魚介類に多く含まれている [6], [7]。医薬品としては「高ビリルビン血症における肝機能の改善」及び「うつ血性心不全」に対して効果があると言われており [8]、栄養ドリンク等には滋養強壮に効果があるとされている。

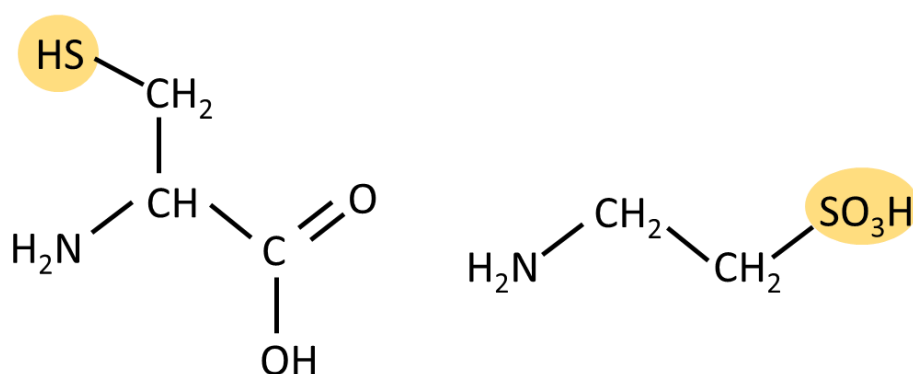


図 2-1：有機硫黄化合物の構造（左：L-システイン、右：タウリン） [1],[5]

### 2-1-1-3 スポンジニッケル触媒

本項目の実験では Ni が 68.2%、Al が 30.8%、Mo が 1.0%のスポンジニッケル触媒（D-2311L、日興リカ）を使用した。この触媒の比表面積は 40 m<sup>2</sup>/g である。粒径はふるいを用いて 2~5 mm の範囲に収まるように選別した。

## 2-1-2 装置

### 2-1-2-1 回分式ガス化装置

回分式ガス化装置を図 2-2 に示す。反応器の材質はすべて耐熱・耐圧に優れたステンレス鋼、SUS316 を使用した。反応器部品は Swagelok 社製である。反応管からの触媒の流出を防ぐため、反応管の継手部分にフィルターを取り付けた。このとき、内部に取り付けたフィルターにはバルコ社製のバルコフィッティング交換用フリット（直径 1/8 インチ、孔径 2 μm、厚さ 1 mm）を使用した。試料を封入する反応部は外径 3/4 インチ、肉厚 1.65 mm、長さ 10 cm、内容積は約 17 mL である。反応器の一方には 3/4 インチのキャップ、もう一方には 3/4-1/4 と 1/4-1/8 のレデューシングユニオンを取り付けた。レデューシングユニオンの先には直径 1/8 インチ、肉厚 0.71 mm、長さ 30 cm の SUS 管を取り付け、反応器との接続部にフィルターを取り付けた。1/8 インチ管のもう一方には T 字の継手を取り付け、一方に直径 1/8 インチ、肉厚 0.71 mm、長さ 12 cm、もう一方に直径 1/8 インチ、肉厚 0.71 mm、長さ 30 cm の SUS 管を取り付けた。短い SUS 管側にガスサンプリング用のバルブ（SS-41GS2）を、長い SUS 管側に系内圧力測定用の圧力計（AP-16S、キーエンス）を取り付け、表示器（AP-V80）で系内圧力を確認した。

### 2-1-2-2 流通式ガス化装置

流通式ガス化装置を図 2-3 に示す。反応器の材質はすべて耐熱・耐圧に優れたステンレス鋼、SUS316 を使用した。配管に使用した SUS316 チューブおよび接続部品は Swagelok 社製であり、圧力計はキーエンス社製、背圧弁は TESCO 社製のものを使用した。送液には HPLC ポンプ (NP-FX-10、日本精密科学) を 2 台使用した。反応基質の残量を確認するため、反応基質及び希釈水の入った 1 L のパイレックス製ビーカー (イワキ) の下にそれぞれ電子天秤 (PL4002、メトラートレド) を設置した。温度は混合部及び冷却管出口の 2 カ所で熱電対 (T-35 型シース熱電対 K タイプ、坂口電熱株式会社) で測定を行い、表示器 (TF4-10、キーエンス) を用いて温度を確認した。圧力は 2 台の HPLC ポンプ出口及び冷却管出口に設置した圧力計 (AP-16S、キーエンス社) で系内圧力を測定し、表示器 (AP-80A、キーエンス) を用いて系内圧力を確認した。反応器は外径 1/16 インチ、肉厚 0.39 mm の SUS チューブを滞留時間に合わせて長さを決めて作成した。触媒を充填する場合には外径 1/4 インチ、肉厚 0.89 mm、長さ 10 cm の SUS 管を使用した。冷却管は外径 1/4 インチの SUS チューブ 30 cm で作成した向流式の二重管型熱交換器を使用した。冷却管出口には孔径 90  $\mu\text{m}$  のインラインフィルターを設置した。背圧弁通過後の生成物を気体と液体に分離するために気液分離管を内径 2.5 cm、長さ 15 cm のアクリルパイプで作成した。気液分離管で分離した気体はアルミニウム製のサンプリングバッグ (CEK-0.5、ジーエルサイエンス) で捕集した。

### 2-1-2-3 溶融塩浴

本研究においては反応器加熱は溶融塩浴を用いて行った。溶融塩浴内の塩には硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムを質量比 6 : 5 : 1 で混合したものを使用した。溶融塩浴の温度は、熱電対 (T-35 型シース熱電対 K タイプ、坂口電熱株式会社) を用いて計測し、温度調節器を用いて溶融塩温度を調節した。

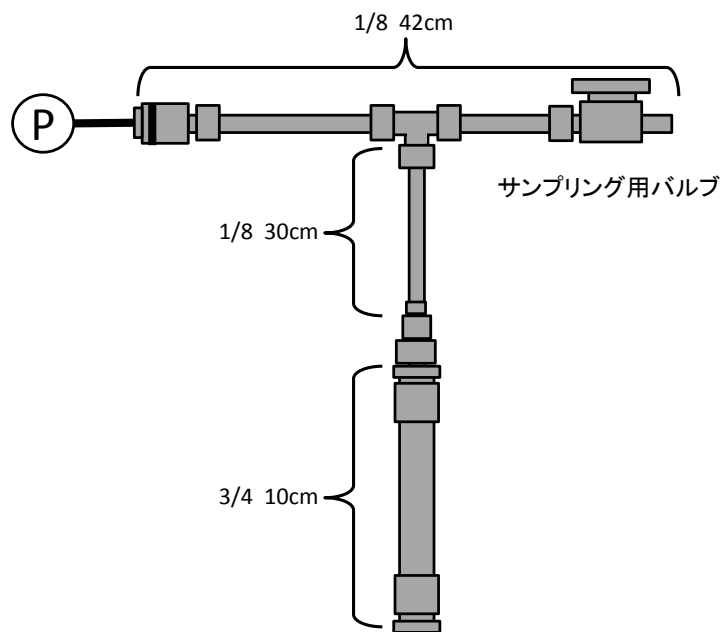


図 2-2 : 回分式ガス化装置

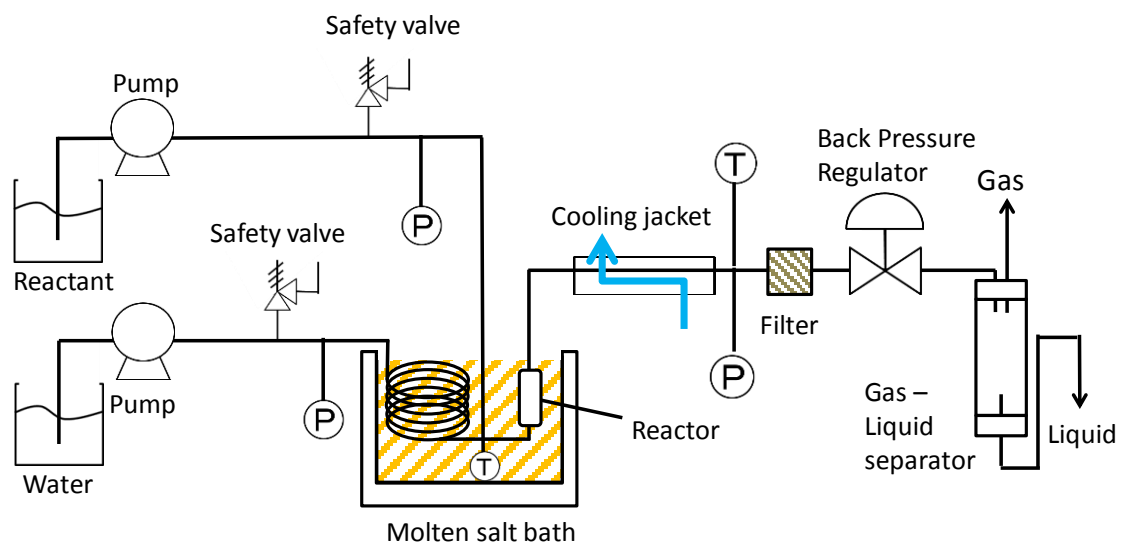


図 2-3 : 流通式超臨界水ガス化装置

#### 2-1-2-4 ガスサンプリング装置

回分式超臨界水ガス化装置で得られた生成気体をサンプリングするため、ガスサンプリング装置を用いた。図 2-4 にガスサンプリング装置を示す。装置は 2 基の圧力計と真空ポンプで構成されている。ガスサンプリング装置での測定手順は次に示すとおりである。

- ①バルブ①を閉め、バルブ②を開けた状態で真空ポンプのスイッチを入れ、配管内を真空にし、バルブ②を閉じて真空時の系内圧力を測定する。
- ②回分式ガス化装置を矢印の部分に接続し、バルブ①を開放する。
- ③ガスを導入したら±100 kPa の範囲を測定できる圧力計 (AP-10S)、もしくは 0～1 MPa の範囲を測定できる圧力計 (AP-13S) で配管内の圧力を測定する。
- ④圧力を記録した後、シリンジを用いてガスを採取し、GC-TCD で生成気体を測定する。

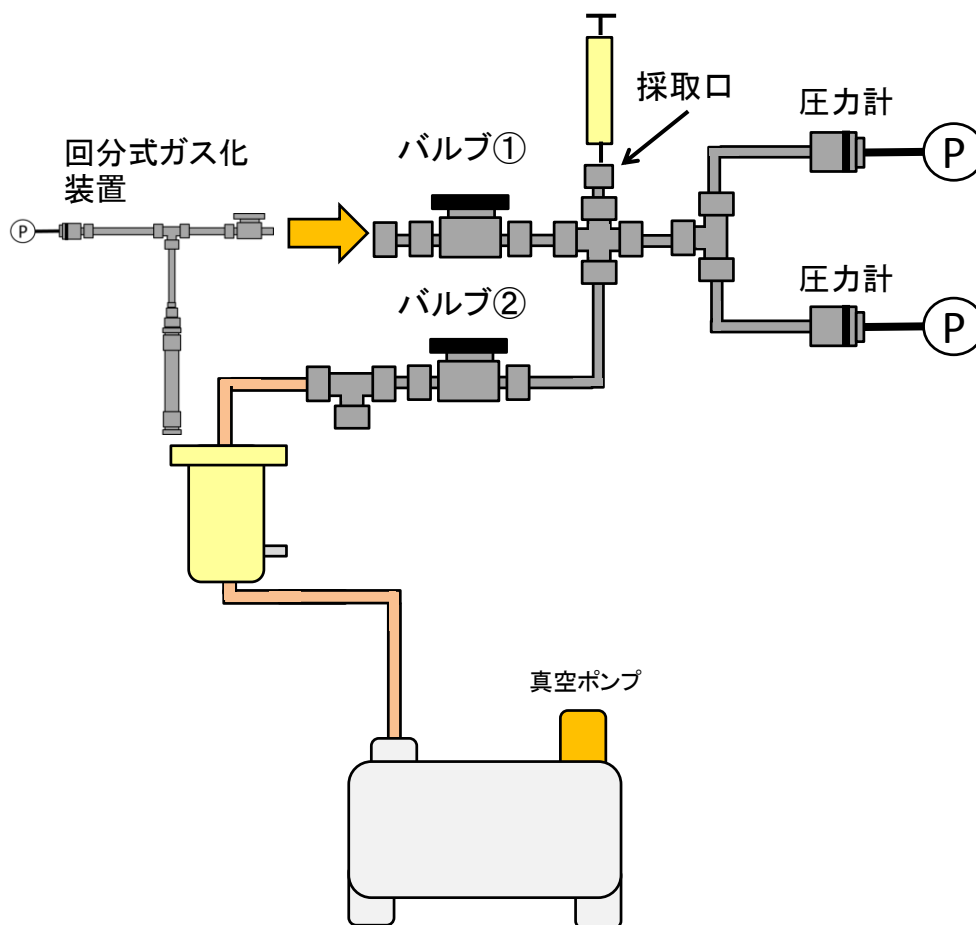


図 2-4 : ガスサンプリング装置

### 2-1-3 実験手順

#### 2-1-3-1 回分式ガス化装置における実験手順

実験手順を下記に示す。

- ①反応器に反応基質溶液を所定量入れた後密閉し、加熱された熔融塩浴に浸けた。この時点を実験開始時刻とする。
- ②所定時間が経過した後、反応器を熔融塩浴から取り出し、水浴に浸けて冷却した。
- ③常温まで冷却した後、あらかじめ真空状態にしたサンプリング装置に反応器を接続し、反応器内圧力を測定した。
- ④圧力測定後、気体試料を分析した。
- ⑤実験後に得られた液体試料は、測定の目的に合わせて前処理を行った後、分析を行った。



図 2-5：回分式ガス化実験における実験手順の概略図

#### 2-1-3-2 流通式ガス化装置における実験手順

- ①HPLC ポンプで水を送液し、常温・常圧で配管内に漏れがないことを確認した後、背圧弁を用いて圧力を 25 MPa にし、再度漏れがないことを確認した。その後、塩浴の電源スイッチを入れた。
- ②HPLC ポンプで配管内に水を送液し、冷却水を流した。
- ③系内圧力が 25MPa 付近で安定した後、反応管を熔融塩浴に浸けた。
- ④温度計で反応管内の温度が 400℃になっていることを確認し、片方の HPLC ポンプから流す溶液を水から反応基質に変え、実験開始とした。
- ⑤実験中、気体と液体の捕集は気液分離管を用いて行った。気体はアルミニウム製のサンプリングバッグ（CEK-0.5、ジーエルサイエンス）で回収した。液体はバイアル瓶（アズワン）に適時回収した。
- ⑥実験終了後、HPLC ポンプから流す溶液を反応基質から水に切り替え、内部が水で十分に置換されたことを確認した後、反応器を熔融塩浴から出し、反応



部の温度を下げた。

⑦反応部の温度が常温になったことを確認し、背圧弁を開放して常圧にした後、HPLC ポンプと冷却水を停止させた。

## 2-1-4 分析方法

### 2-1-4-1 ガスクロマトグラフィー

気相成分を分析するため、ガスクロマトグラフィー (GC-2014、島津製作所) を使用した。カラムには PORAPAQ N (ジーエルサイエンス) を、検出器は熱電導度検出器 (TCD: Thermal Conductivity Detector) を使用した。キャリアガスにはアルゴンを使用した。注入口及び検出器の温度は 170°C、カラム槽の温度は 120°C、検出器電流は 60 mA に設定した。標準ガスには CO<sub>2</sub> 20.38%、CO 16.23%、CH<sub>4</sub> 5.11%、H<sub>2</sub> 4.80%、N<sub>2</sub> 53.48% の混合ガス (東京高圧山崎) 及びジーエルサイエンス社の H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> の標準ガスを使用した。以下に分析手順を示す。

①混合ガスは 1 L のサンプリングバッグ (ジーエルサイエンス) に分取、標準ガスは専用のセプタムを使用して 250、500、1000 µL をマイクロシリンジで取り、GC-TCD に打ち込んで検量線を作成した。

②採取したサンプルを 500 µL シリンジで取り、GC-TCD に打ち込んで測定を行った。

③バッチ式装置での実験における生成ガスの総量の求め方の手順を以下に示す。

気体は全て理想気体とみなす。反応前に反応器内部に存在する気体の量を  $n_0$ [mol] とした時、次の式で表すことができる。

$$n_0 = \frac{P_0(V_R - V_W)}{RT_0}$$

ここで、 $P_0$  は大気圧[Pa]、 $T_0$  は室温[K]、 $V_R$  は反応容積[m<sup>3</sup>]、 $V_W$  は投入した実験試料容積[m<sup>3</sup>]、 $R$  は気体定数[J/(K・mol)]である。

反応前にガスサンプリング装置内部に残っている気体の量は  $n_1$ [mol] として次のように表すことができる。

$$n_1 = \frac{P_1 V_{GSS}}{RT_0}$$

このとき、ガスサンプリング装置内部の減圧後の圧力を  $P_1$ [Pa]、反応器を除い

たガスサンプリング装置内部の体積を  $V_{GSS}$  [m<sup>3</sup>]としている。また、生成ガス回収後のガスサンプリング装置内部に存在する気体の量を  $n_2$  [mol]とすると次式で表すことができる。

$$n_2 = \frac{P_2(V_R + V_{GSS} - V_W)}{RT_0}$$

このとき、反応器を接続し、バルブを開放して生成ガスを導入したときのガスサンプリング装置内部の圧力値を  $P_2$  [Pa]とする。サンプリング装置からマイクロシリンジを用いてガスを 0.5 mL 取り出し、GC-TCD を用いてガス組成を求めた。生成された気体 A のガス量  $n_A$  [mol]は以下のように算出した。

$$n_A = n_2 x_A$$

このとき  $x_A$  [-]は GC-TCD の結果から検量線法によって得られた気体 A のモル分率である。ただし、 $n_{N_2}$ と $n_{O_2}$ は反応前に反応器内部に存在した量を除くため、以下の計算式を使用した。このとき、反応によって  $N_2$ や  $O_2$ は消費されないものと仮定する。

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= n_2 x_{N_2} - 0.79(n_0 + n_1) \\ n_{O_2} &= n_2 x_{O_2} - 0.21(n_0 + n_1) \end{aligned}$$

生成ガスが  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  の 6 種のみで構成されていると仮定したとき、以上の式を用いて生成ガスの全量  $n_{Total}$  [mol]は以下のように算出することができる。

$$n_{Total} = n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{N_2} + n_{O_2}$$

#### 2-1-4-2 TOC/TN 分析計

液相中の全有機化合物 (TOC: Total organic carbon) の測定には全有機体炭素/全窒素計 (TOC/TN 計、TOC-V CPN、島津製作所) を使用した。TC の標準溶液はフタル酸水素カリウム (竹内薬品) 2.125 g を純水 1 L に溶解して作成した溶液を TC=1000 mg/L 相当として使用した。IC の標準溶液には炭酸水素ナトリウム及び炭酸ナトリウム (共に和光純薬工業) をそれぞれ 3.50 g、4.41 g を純水 1 L に溶解した溶液を IC=1000 mg/L 相当として使用した。TN の標

準溶液には硝酸カリウム（和光純薬工業）7.219 g を水 1 L に溶解した水溶液を TN=1000 mg/L 相当として使用した。分析手順を以下に示す。

①検量線を作成するため、TC と IC はそれぞれ標準溶液を 0、10、50、100 mg/L に、TN 標準液は 0、10、20、50 mg/L に調整し、20 mL オートサンプラー専用バイアルに入れ測定を行う。

②反応基質溶液及び実験によって得られた液体生成物を TOC 濃度は 0~100 mg/L、TN 濃度は 0~50 mg/L になるように希釈し、20 mL オートサンプラー専用バイアルに入れ測定を行う。

③測定後の結果を用いて TOC 濃度[mg/L]及び TN 濃度[mg/L]を以下のように算出した。

$$\text{TOC 濃度 [mg/L]} = (\text{TC 濃度} - \text{IC 濃度}) \times \text{希釈倍率}$$

$$\text{TN 濃度 [mg/L]} = (\text{TN 濃度}) \times \text{希釈倍率}$$

#### 2-1-4-3 イオンクロマトグラフィー

液相中の陰イオンの定性・定量にはイオンクロマトグラフ法を用いた。イオンの検出には電気伝導度検出器（CDD-6A、島津製作所）を用いた。ガードカラムは IC NI-G、カラムは IC I-524A（共に昭和電工）を使用した。分析は、流量 1 mL/min、注入量 20  $\mu$ L、保持時間 20 分、ゲイン 1  $\mu$ S/cm で行った。標準物質は Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>については、和光純薬工業の陰イオン混合標準溶液 I（Br<sup>-</sup>：100、Cl<sup>-</sup>：20、F<sup>-</sup>：20、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>：100、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>：100、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>：200、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>：100 mg/L）を使用した。S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>についてはチオ硫酸ナトリウム（和光純薬工業）170 mg と炭酸ナトリウム（和光純薬工業）1.3 mg、窒素で脱気した純水 100 mL を用いて溶解させた溶液を標準溶液（S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>=1000 mg/L）として使用した。SCN<sup>-</sup>についてはチオシアン酸カリウム（和光純薬工業）169 mg を窒素で脱気した純水 100 mL を用いて溶解させ、標準溶液（SCN<sup>-</sup>=1000 mg/L）として使用した。溶離液にはフタル酸（和光純薬工業）を 0.451 g、トリスヒドロキシアミノメタン（和光純薬工業）を 0.2786 g 純水 1 L で溶解したものを使用した。

①検量線を作成するため、陰イオン混合標準溶液 I を NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が 20、40、60、80 mg/L になるように、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>及び SCN<sup>-</sup>標準液は 0、10、50、100 mg/L に調製し、専用バイアルに入れ測定を行う。

②反応基質溶液及び実験によって得られた液体生成物を各陰イオン濃度が 1~100 mg/L になるように希釈し、1.5 mL 専用バイアルに入れ測定を行う。

③標準物質のピーク面積を算出し、検量線を作成後、各サンプルにおける各種陰イオン濃度[mg/L]を算出した。

#### 2-1-4-4 ポータブル簡易全窒素全りん計

アンモニウムイオンの測定にはポータブル簡易全窒素全りん計（TNP-10、東亜ディーケーケー）およびアンモニア測定試薬キット（0BB00009）を使用した。測定原理はインドフェノール法による色素生成法と吸光光度法を用いている。インドフェノール法では、アンモニアと次亜塩素酸が反応することでモノクロルアミンを生成し、モノクロルアミンとフェノールが反応することでインドフェノールが生成され、青く着色される<sup>[9],[10]</sup>。この青色の吸光度を測定し、検量線法で濃度を算出している。分析方法を以下に示す。

- ①測定試薬キットの中にアンモニアの濃度が 0.05～2.0 mg/L になるように希釈したサンプルを 2 mL 入れ、蓋をした。
- ②10 秒ほど振り混ぜて 15 分静置させた。
- ③静置後ポータブル簡易全窒素全りん計で測定を行った。

#### 2-1-4-5 ガスクロマトグラフ質量分析計

液相中の化合物の定性にはガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS、GC-MS2010QP、島津製作所）を使用した。キャリアガスにはヘリウムを用いた。カラムは Intercap Wax（ジエールサイエンス）を使用した。注入口温度及びインターフェース温度は 250℃に設定した。カラムオーブンは 40℃で 20 分間保持した後、10℃/min で 200℃まで昇温し、30 分間保持した（図 2-6）。測定試料は実験で得られた液体生成物を 1～10 倍希釈したものを使用した。

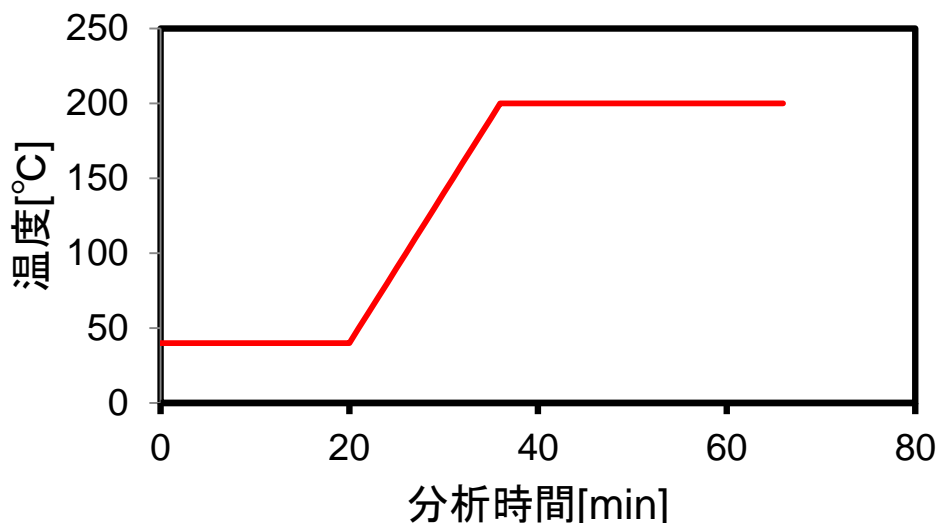


図 2-6 : GC-MS カラム槽昇温プログラム

#### 2-1-4-6 高速液体クロマトグラフィー

液相中の L-システインおよびタウリンの検出には高速液体クロマトグラフィーを用いた。移動相の送液にはインテリジェント HPLC ポンプ (PU-2080、日本分光) を使用した。カラムの温度を保持するカラムオーブンには CO-2060 を使用した。分析手順を以下に記す。

①超臨界水ガス化で得られた液体生成物を純水で希釈し、HPLC を用いて対象物質ごとに下記条件で分析を行った。標準物質には、L-システイン (東京化成工業) とタウリン (和光純薬工業) を純水に溶かしたものを使用し、検量線を作成した。

②測定結果から、試料中の化合物濃度を算出した。

##### L-システインの定量条件

移動相：水/アセトニトリル/ヘプタフルオロ酪酸 (92 /8 /0.1)

カラム：YMC Triart 18C

検出器：UV-2070Plas

吸光波長：210 nm

注入量：50  $\mu$ L

流量：0.425 mL/min

##### タウリンの定量条件

移動相：10 mM  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 6.8)/アセトニトリル (85/15)

カラム：YMC Triart 18C

検出器：FP-2020Plas

励起波長：345 nm

蛍光波長：450 nm

注入量：50  $\mu$ L

流量：1.0 mL/min

#### 2-1-4-7 メチレンブルー比色変法

メチレンブルー比色変法は N,N-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンと  $\text{H}_2\text{S}$  が 3 価の鉄イオンの共存下で反応することでメチレンブルーが生成される反応を利用し、メチレンブルーの吸光度を測定することによって定量する方法である [9],[11]。

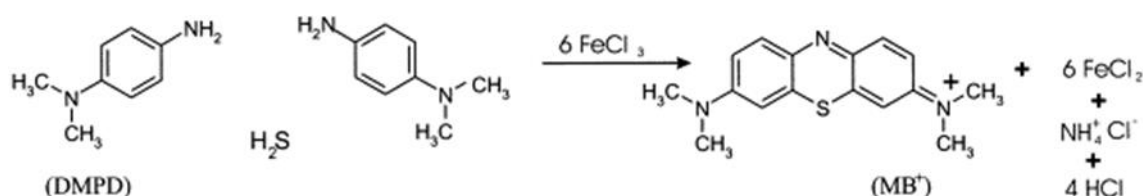


図 2-7: 硫化水素と N,N-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンのメチレンブルー生成反応<sup>[11]</sup>

液相中の硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ ) の定量には上記の反応を原理とする硫化物測定用のパックテスト (共立理化) を利用した。標準物質には硫化ナトリウム 2.437 g を純水 1 L に溶かした溶液を標準溶液 ( $\text{S}^{2-} = 1000 \text{ mg/L}$ ) として使用した。紫外可視分光光度計は島津製作所の UV-1650 を使用した。分析手順を以下に示す。

- ① 検量線を作成するため、標準溶液を 0、0.5、1、2mg/L になるように希釈し、それぞれパックテストに 1.5 mL 注入して 3 分待って着色後、石英セルに入れ、UV-VIS を用いて 670 nm における吸光度を測定した。
- ② サンプルを  $\text{S}^{2-}$  濃度が 0~2 mg/L になるように希釈し、パックテストに 1.5 mL 注入して 3 分待って着色後、石英セルに入れ、UV-VIS を用いて 670 nm における吸光度を測定した。
- ③ 吸光度を測定後、検量線を用いて濃度を算出し、以下の式で  $\text{S}^{2-}$  濃度 [mg/L] を算出した。

$$\text{S}^{2-}\text{濃度 [mg/L]} = \text{測定}\text{S}^{2-}\text{濃度} \times \text{希釈倍率}$$

#### 2-1-4-8 誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS)

液体生成物中の鉄、ニッケル、アルミニウム、モリブデンの金属イオンを測定するため、島津製作所の ICP (ICPM-8500) を用いた。検量線の作成には鉄、ニッケル、アルミニウム、モリブデンの標準液 (全て和光純薬工業) を混合したものを使用した。洗浄液には 60% 硝酸 (和光純薬工業) を 1 wt% に希釈したものを使用した。チューニング液にはインジウム、リチウム、ビスマスの標準液 (全て和光純薬工業) を混合したものを使用した。

- ① 各成分が 0、10、50、100 ppb になるように標準液を調製した。
- ② ① で調製した標準液を ICP-MS で測定し、検量線を作成した。
- ③ 実験で得られた液体生成物を鉄、ニッケル、アルミニウム、モリブデンが 0~100 ppb になるように希釈し、ICP-MS で測定した。

④得られた結果を基に各金属イオンの濃度を算出した。

#### 2-1-4-9 SEM-EDX

触媒及び金属片の表面状態を観察するため、走査型電子顕微鏡（SEM）とエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（EDX）を使用した。

走査型電子顕微鏡は日本電子の JSM-5600 を使用した。加速電圧は 15kV、スポットサイズ 30~33、作動距離 20 mm で分析を行った。EDX のキャリブレーションは Co 元素を用いて行った。以下に分析手順を示す。

- ① 分析試料をカーボンの台にカーボンテープで固定し、試料ホルダーにセットした。このとき、EDX による分析を行う場合には Co スタンダード付属の試料ホルダーを使用した。
- ② 試料を SEM 筐体に導入し、試料を観察した。
- ③ EDX で元素分析を行う。エリアやスポットを指定した上で元素分析が可能だが、本研究では主にエリアで分析を行った。

### 2-2 計算方法

#### 2-2-1 ガス化率の算出

本研究ではガス化の指標として水素は HGE（Hydrogen gas efficiency）、炭素は CGE（Carbon gas efficiency）を用いている。ここでは H<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> の生成量から算出した水素量を生成ガス中に含まれる水素量、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の生成量と液体生成物中の無機炭素（IC=CO<sub>2</sub>）の合計値から算出した炭素量を生成ガスの炭素量としている。計算方法を以下に示す。

$$\text{HGE} [\%] = \frac{\text{生成ガス中に含まれている水素量} [\text{mol}]}{\text{反応基質中に含まれている水素量} [\text{mol}]} \times 100$$

$$\text{CGE} [\%] = \frac{(\text{生成ガス中に含まれている炭素量} + \text{IC}) [\text{mol}]}{\text{反応基質中に含まれている炭素量} [\text{mol}]} \times 100$$

### 2-2-2 流出 TOC 比の算出

第 5 章の実験ではガス化の指標として流出 TOC 比を使用している。計算方法を以下に示す。

$$\text{流出 TOC 比} = \frac{\text{TOC}_{\text{-After reaction}}[\text{mg/L}]}{\text{TOC}_{\text{-Substances}}[\text{mg/L}]}$$



### 第 3 章 超臨界水ガス化における含硫有機化合物の分解挙動に関する検討

#### 3-1 回分式超臨界水ガス化装置によるガス化率の比較

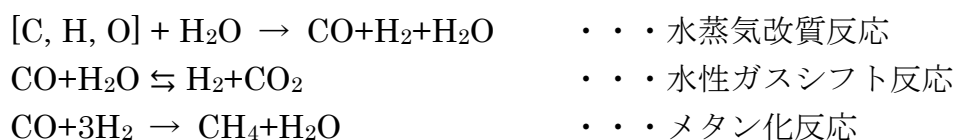
##### 3-1-1 L-システインの超臨界水ガス化における気体生成物の経時変化

図 3-1 に回分式ガス化装置による L-システインの超臨界水ガス化におけるガス化率の経時変化の結果を示す。HGE は水素、CGE は炭素のガス化率である。横軸の反応時間は回分式ガス化装置を塩浴に投入した時点を開始時点としている。反応時間 63 分間で L-システインは HGE が 86 %、CGE が 66 %である。全体の挙動を見てみると炭素のガス化は進行が速く、水素のガス化は反応時間の増加に伴って進行することがわかる。

このとき、図 3-2 に示した超臨界水ガス化後の液相中の TOC の経時変化を見ると滞留時間 63 分の反応で L-システイン由来の TOC は約 60%分解することがわかる。この二つの結果を照らし合わせると、L-システインの場合は反応基質の分解の進行と共に炭素がガス化され、反応基質の分解がある程度進行した後、水素のガス化が進行することが予想される。

図 3-3 に L-システインの超臨界水ガス化において生成した水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素の反応基質に対するモル収率の経時変化を示す。このとき、二酸化炭素の生成ガス量には液相中に存在する IC も加算した。

超臨界水ガス化では以下の 3 つの反応が進行すると考えられている<sup>[1]</sup>。



これらの 3 つの式と図 3-3 の結果から、反応時間 10～30 分では二酸化炭素が最も多く生成し、水素、メタン、一酸化炭素の生成量はそれほどないため、L-システインの分解が進み、二酸化炭素を生成する水性ガスシフト反応が優位に働いていたと考えられる。反応時間 63 分での各生成ガスのモル収率は、反水素が 1.76、メタンが 0.63、一酸化炭素が 0.16、二酸化炭素が 1.19 であった。

したがって、L-システインの超臨界水ガス化では水素と二酸化炭素が生成される水性ガスシフト反応がメインで進行していることがわかる。同時にメタン化反応も進行していることがわかる。また、一酸化炭素が生成しており、水性ガスが進行していることから、水蒸気改質反応も起きていると考えられる。

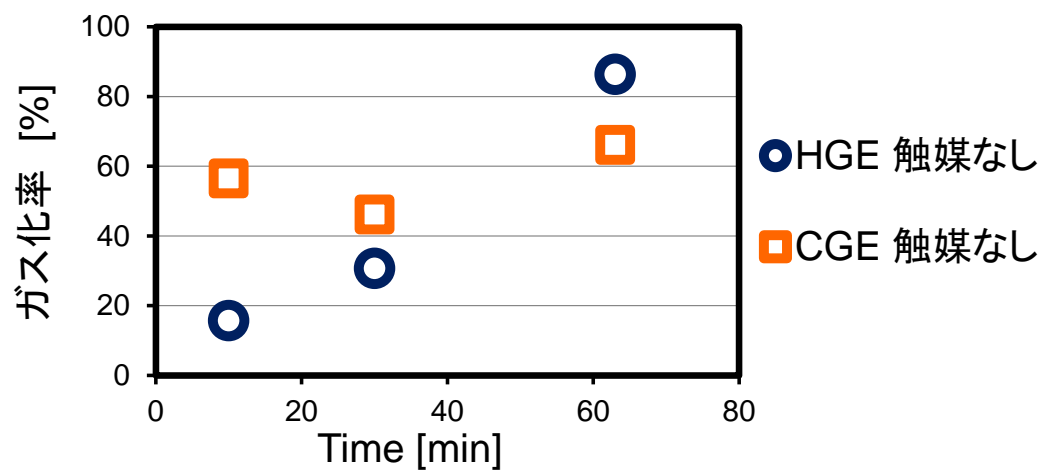


図 3-1 : L-システインの超臨界水ガス化における水素及び炭素のガス化挙動 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 10～63 分)

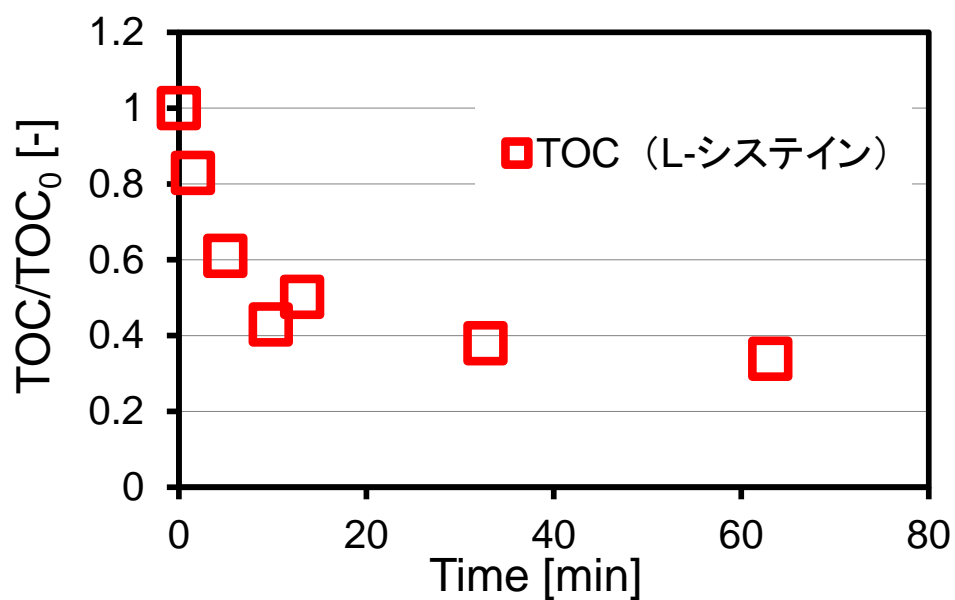


図 3-2 : L-システインの超臨界水ガス化における TOC の挙動 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、0～63 分)

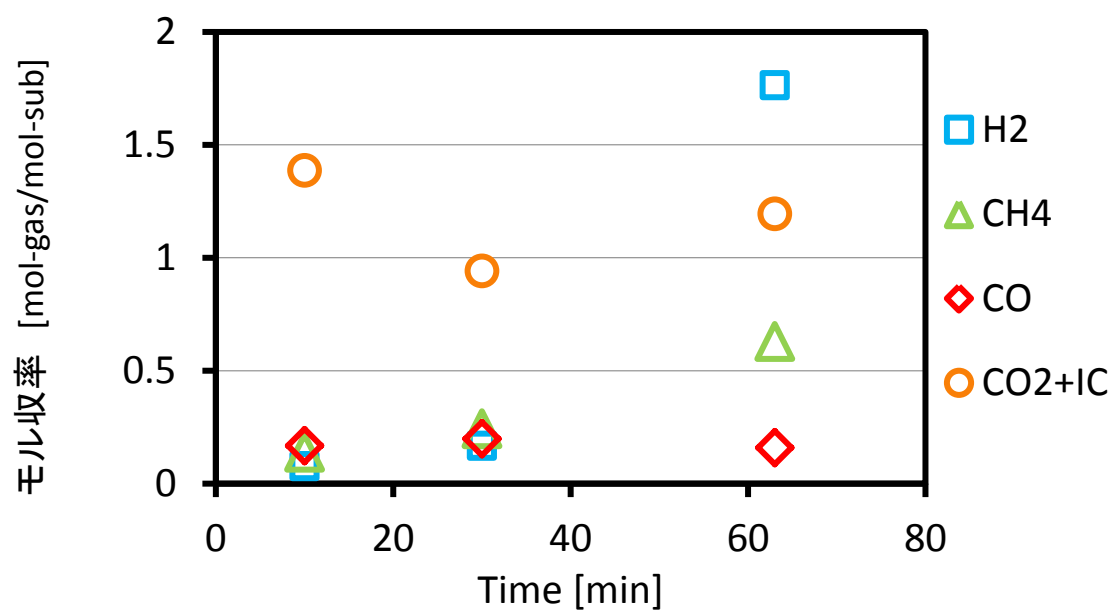


図 3-3 : L-システインの超臨界水ガス化における生成ガスの反応基質に対するモル収率の経時変化 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、10~63 分)

### 3-1-2 タウリンの超臨界水ガス化における気体生成物の経時変化

図 3-4 に回分式ガス化装置によるタウリンの超臨界水ガス化におけるガス化率の経時変化を示す。タウリンは滞留時間 60 分間で HGE は 114%、CGE は 107%であった。タウリンは触媒を添加しなくても 100%以上の水素ガス化率を達成することがわかった。また、炭素のガス化率は 100%を超えていたため、この値は実験による誤差だと考えられるが、炭素のガス化が進行していることは明らかである。全体を見てみると水素のガス化も炭素のガス化も反応時間に伴って進行することがわかる。

図 3-5 に示した超臨界水ガス化後の液体生成物中の TOC の経時変化を見ると滞留時間 60 分で TOC は 93%分解できることがわかった。図 3-4 に結果と照らし合わせると、分解された TOC は炭素ガス化していることがわかる。したがって、ガス化率の結果から見ても分解したタウリンはほとんどガス化されていることがわかる。

図 3-6 にタウリンの超臨界水ガス化において生成した水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素のモル収率の経時変化を示す。このとき、二酸化炭素の生成ガス量には液相中に存在する IC も加算した。

水素ガスのモル収率は反応時間 10 分で 2.06、30 分で 1.70、60 分で 1.31 と減少傾向にある。その一方でメタンのモル収率は反応時間 10 分で 0、30 分で 0.56、60 分で 1.34 と増加傾向である。したがって、生成した水素が消費されてメタンが生成していることから前節で示したメタン化反応が進行していると考えられる。同時に、メタン生成と二酸化炭素の生成量の増加によって CGE も反応時間の増加と共に向上していることがわかる。

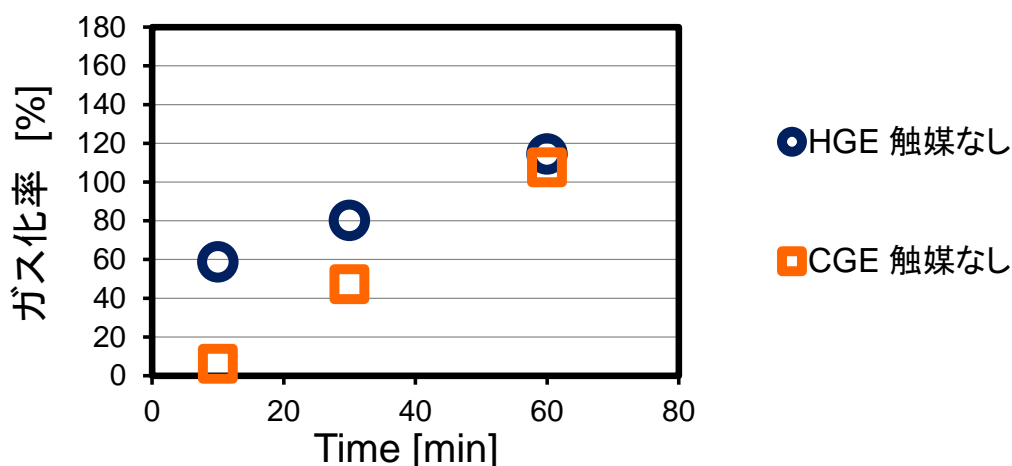


図 3-4：タウリンの超臨界水ガス化における水素及び炭素のガス化挙動  
(回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、10～60 分間)

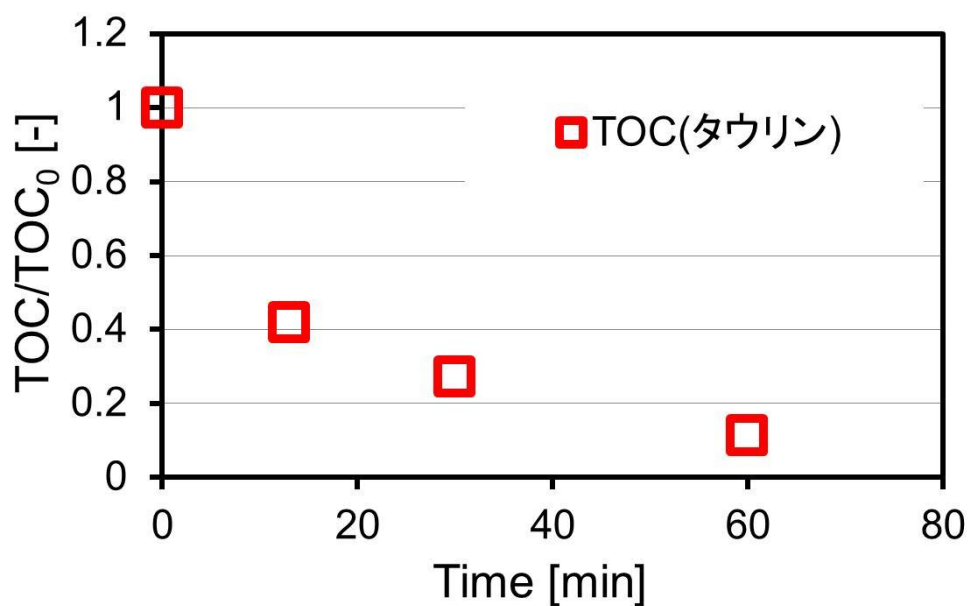


図 3-5：タウリンの超臨界水ガス化における TOC の挙動（回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、0～60 分間）

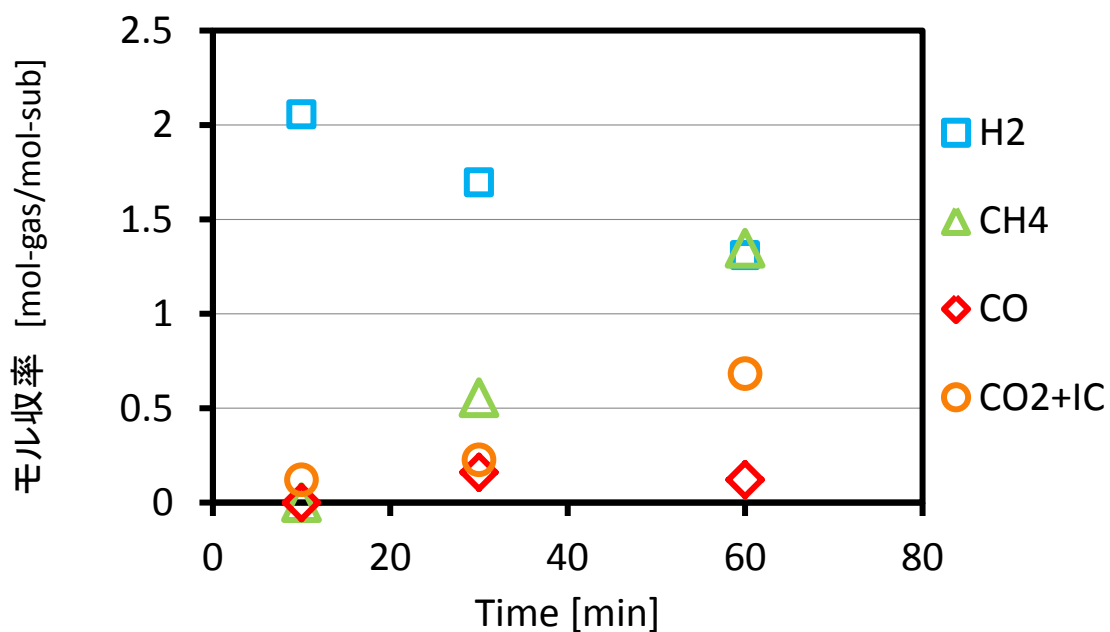


図 3-6：タウリンの超臨界水ガス化におけるガス生成量の経時変化（回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、10～60 分）

### 3-2 超臨界水ガス化における液体生成物中の全窒素の挙動

図 3-7 に L-システイン、図 3-8 にタウリンの無触媒での回分式ガス化装置での超臨界水ガス化における全窒素 (TN) の挙動を示す。どちらの結果も反応基質に対する溶液中の全窒素の割合は 1~1.4 で推移している。また、2-1-2-4 に示した式を用いたガスサンプルの分析結果からは窒素ガスの生成や消費の挙動は見られなかった。そのため、L-システインやタウリンの超臨界水ガス化において分解された窒素化合物のほとんどは液相中に存在することがわかった。加えて、イオンクロマトグラフィーの結果から  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  のような窒素酸化物がほとんど存在しないこと、反応時間に関わらず溶液 pH が 8 付近であったことから液体生成物中の窒素はアンモニウムイオンもしくは反応基質やその副生成物として存在すると考えられる。また、アンモニウムイオンの経時変化の結果はないが、反応時間 30 分のタウリンの液相中に含まれるアンモニウムイオンを測定したところ、反応基質中の TN 量 437 mg/L と比べて 10%ほど高い価であるが 486 mg/L を示した。以上の結果から、L-システインおよびタウリンの超臨界水ガス化ではほとんどの窒素はアンモニウムイオンとして存在していると考えられる。

TN 測定値の誤差に関してはアンモニウムイオンの影響による可能性が高い<sup>図</sup>。そのため、硫酸アンモニウム (和光純薬工業) を使用し、溶液中のアンモニウムイオンの影響を TN 濃度 0~50 mg/L の範囲で調査した。その結果図 3-9 の結果が得られ、アンモニウムイオン溶液を測定すると理論濃度より 1.8 倍高く TN が検出される結果となった。

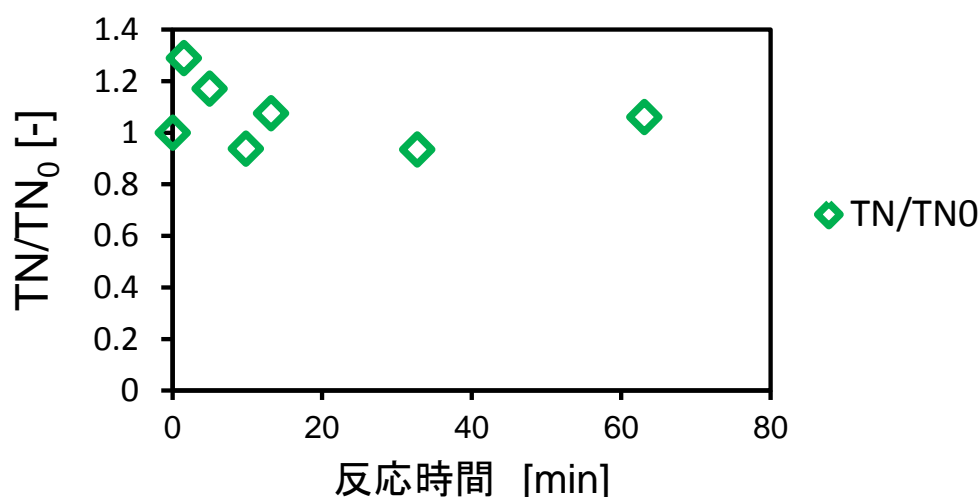


図 3-7 : L-システインの超臨界水ガス化における TN の挙動 (回分式ガス化装置、400°C、25 MPa、0~63 分)

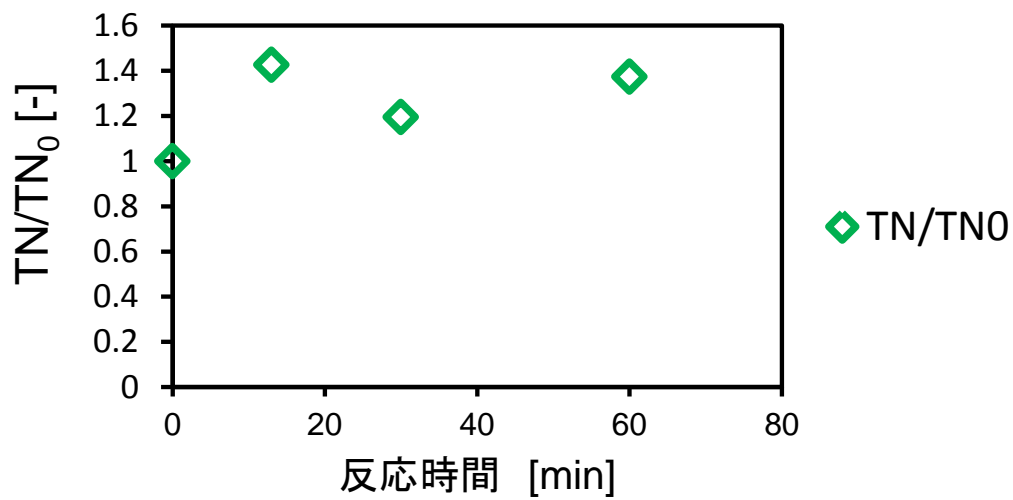


図 3-8：タウリンの超臨界水ガス化における TN の挙動（回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、0~60 分）

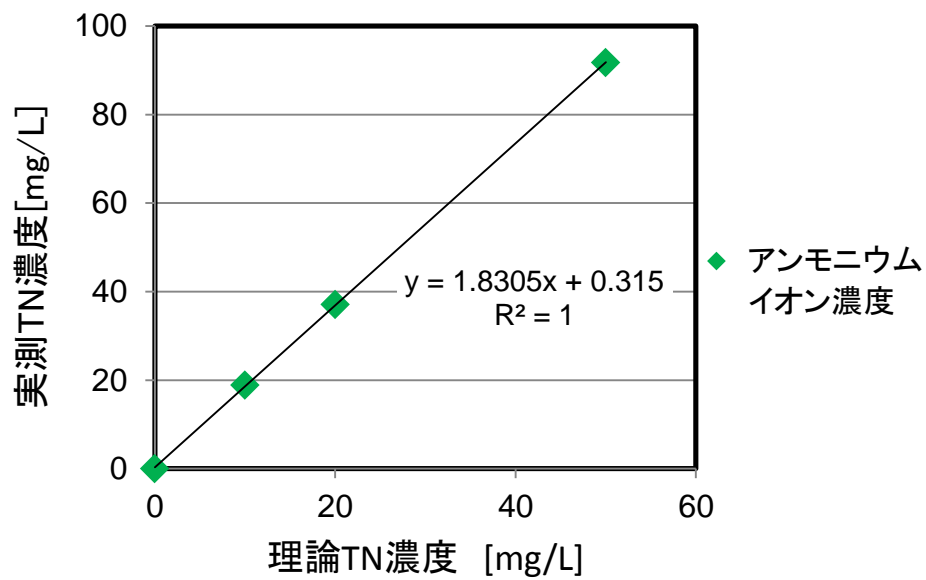


図 3-9: アンモニウムイオンが TN 検出に与える影響(理論 TN 濃度 0~50 mg/L)

### 3-3 超臨界水ガス化における液体生成物中の硫黄化合物の検出

本研究の目的の一つは超臨界水ガス化における硫黄化合物の挙動を追うことである。そのため、各種分析方法を用いて硫黄化合物の検出を試みた。

図 3-9 に投入した反応基質中に含まれる硫黄に対する L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化における液体生成物中の各種含硫イオンの割合を示す。L-システインの液体生成物中からは硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ )、チオ硫酸イオン ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) が検出され、タウリンの液体生成物中からは硫化物イオン、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、チオ硫酸イオンが検出された。しかし、L-システインは約 35%、タウリンは約 20% 反応基質に対する硫黄の収支が取れていない。この未検出の硫黄分には、測定していない亜硫酸イオン ( $\text{SO}_3^-$ )、亜硫酸水素イオン ( $\text{HSO}_3^-$ ) と有機硫黄化合物が含まれていると考えられる。この未検出の部分を **Others** とする。

L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化によって生成した気体を GC-TCD を用いて測定した。その結果、硫化水素や二酸化硫黄などの化合物は検出できなかったため、液相もしくは固相に収支の取れなかった硫黄分が存在していると考えられる。そのため、HPLC を用いて液相中の L-システイン及びタウリンの測定を行った。

図 3-10、3-11 に L-システインの、図 3-12 にタウリンの HPLC による測定結果を示す。図 3-11 は回分式装置を用いて L-システインを超臨界水ガス化した際の液相の測定ピークと反応基質濃度 0.032 mol/L の L-システインの測定ピークを比較したものである。波長の検出は紫外可視検出器を用いており、測定波長は有機物の測定に使用される 210 nm で行った。この図から、反応時間 60 分で L-システインは分解され、その他の有機物が生成されていることが示唆された。また、図 3-11 は連続式超臨界水ガス化装置で L-システインの超臨界水ガス化を行った際の液相の測定ピークと反応基質濃度 0.032 mol/L の L-システインの測定ピークを比較したものである。このときの反応時間は 1 秒間であり、非常に短い、L-システインが分解されていることがわかる。図 3-12 は連続式超臨界水ガス化装置でタウリンの超臨界水ガス化を行った際の液相の測定ピークと反応基質濃度 0.030 mol/L の L-システインの測定ピークを比較したものである。波長の検出は蛍光検出器を用いており、励起波長は 345 nm、蛍光波長は 450 nm で測定を行った。このとき測定したタウリンの反応時間も 1 秒間と非常に短い、タウリンが分解され、別の物質が生成されていることがわかる。

以上のことから、未検出の硫黄分は液相中に反応基質以外の形態で含まれている可能性が高いと考え、GC-MS を用いた定性分析を行った。その結果、L-システインの反応時間 60 分の液相中からはシミラリティは 80% 前後であるものの、チオール基やジスルフィド結合を持つ化合物が検出された (図 3-13、表 3-1)。一方、タウリンに関しては GC-MS の分析結果から液相中に硫黄分が含



まれていることは確認できたものの、明確な構造決定に至る結果は得られなかった。以上の有機硫黄化合物の超臨界水ガス化における硫黄分の検出結果をまとめると表 3-1 のようになる。

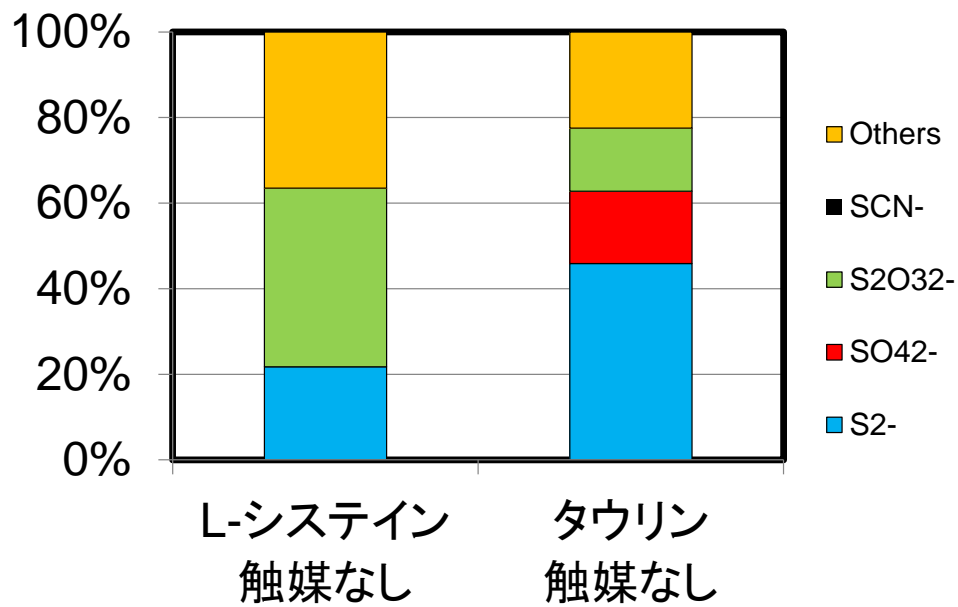


図 3-9: 反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合 (回分式装置、400℃、25 MPa、60 分間)

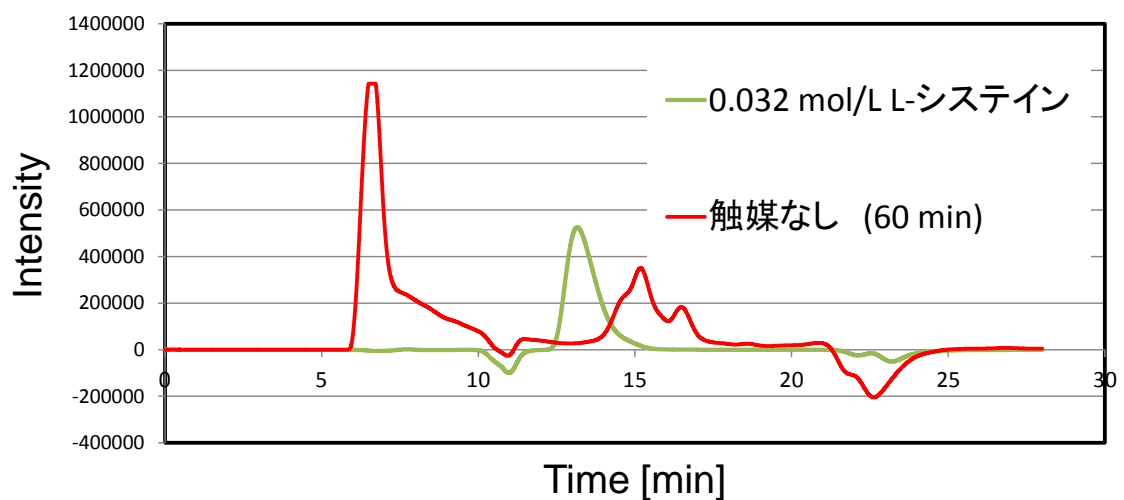


図 3-10 : HPLC を用いた L-システインの測定 (回分式装置、400℃、25 MPa、反応時間 60 分)

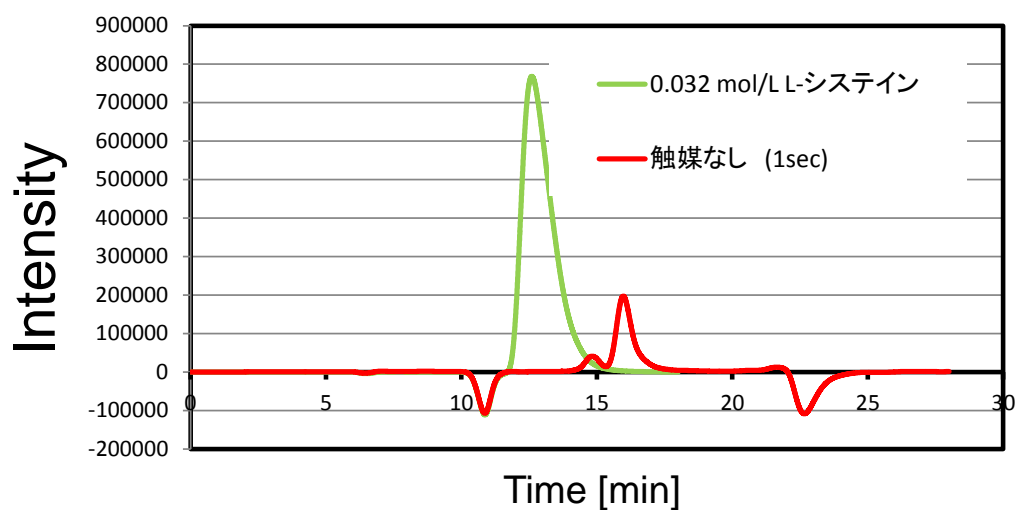


図 3-11 : HPLC を用いた L-システインの測定 (連続式装置、400℃、25 MPa、反応時間 1 秒)

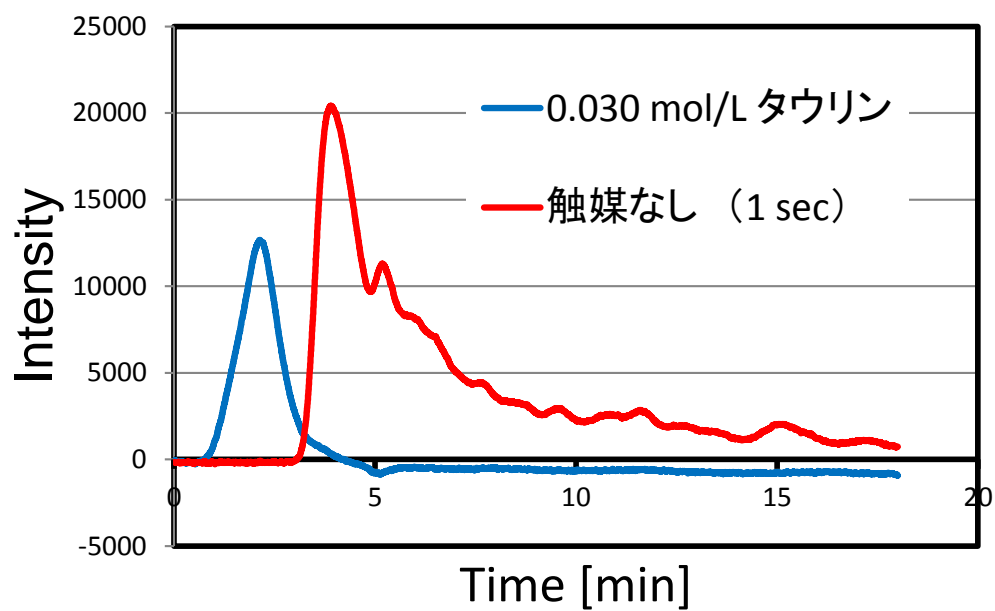


図 3-12 : HPLC を用いたタウリンの測定 (連続式装置、400℃、25 MPa、反応時間 1 秒)

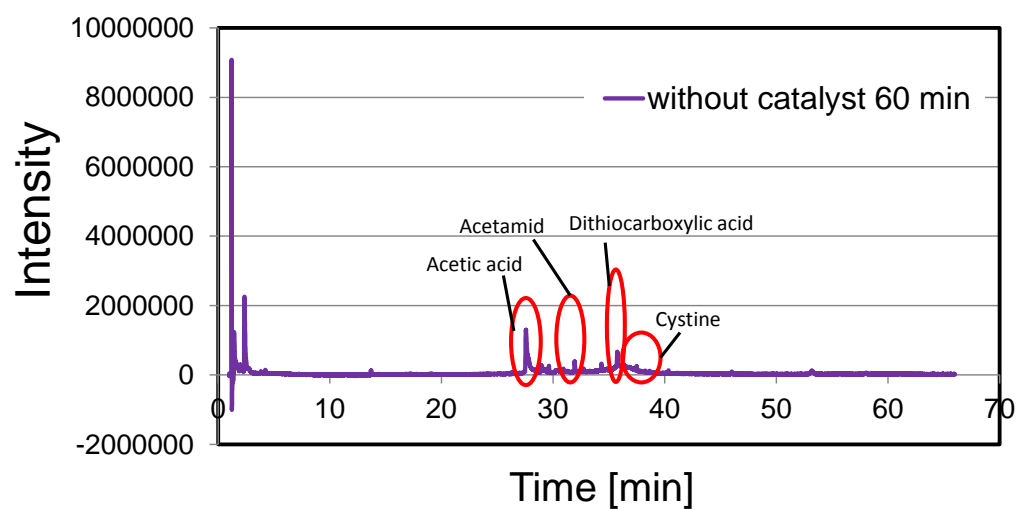
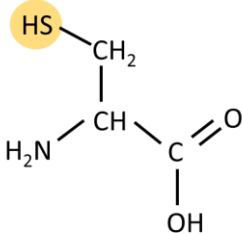
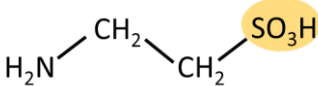
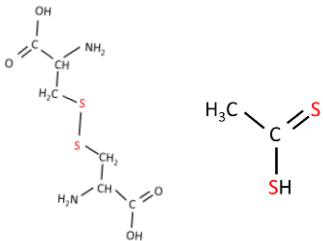


図 3-13:GC-MS を用いた L-システインの液体生成物の分析結果(回分式装置、400°C、25 MPa、反応時間 60 分)

表 3-1 : L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化における生成物中の硫黄分の検出方法と検出結果（分析した結果、検出できなかった項目は N.D.としている）

検出方法	L-システイン	タウリン
反応基質構造		
GC-TCD	N.D.	N.D.
イオンクロマト グラフ法	$S^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$	$S^{2-}$ $S_2O_3^{2-}$ $SO_4^{2-}$
HPLC	L-システインは 検出されない	タウリンは検出されない
GC-MS	 <p>シスチン                  ジチオカルボン酸</p>	N.D.

### 3-4 無触媒での流通式ガス化装置を用いた有機硫黄化合物の超臨界水ガス化

前節の図 3-11、3-12 の L-システイン及びタウリンの HPLC での液体生成物の分析結果で示したように、反応時間が短くても L-システイン及びタウリンは分解され、他の物質になっている。本節では流通式ガス化装置を用いて滞留時間 1～5 秒で L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化を行った際の結果を示す。

図 3-13 に L-システインの超臨界水ガス化における TOC 転化率の経時変化を示す。TOC の転化率は以下の式によって算出した。

$$\text{TOC 転化率}[-] = 1 - \frac{\text{TOC}_\tau}{\text{TOC}_0}$$

$\text{TOC}_\tau[\text{mg/L}]$ は滞留時間  $\tau[\text{s}]$ における液体生成物中の TOC 濃度であり、 $\text{TOC}_0[\text{mg/L}]$ は反応基質の初期 TOC 濃度である。

滞留時間 1 秒で TOC 転化率が 0.26、滞留時間 5 秒で 0.38 であり、TOC の無機化は非常に速く進行することがわかる。これは、L-システインが 216℃<sup>[3]</sup>で熱分解するため超臨界水中での分解反応が早く進行したためだと考えられる。また、このとき、生成ガスはほとんど回収できなかったため、62%の TOC は無機化されずに液相中に存在すると考えられる。同時に液相中の無機炭素は反応基質に対し 20%含まれていた。無機炭素は液相中の二酸化炭素を主に測定しているため、超臨界水ガス化によって生成された二酸化炭素が液相中に存在していると考えられる。

図 3-14 にタウリンの超臨界水ガス化における TOC 転化率の経時変化を示す。滞留時間 1 秒で TOC 転化率が 0.25、滞留時間 5 秒で 0.42 であり、L-システイン同様無機化が非常に速く進行することがわかる。タウリンは 300℃<sup>[4]</sup>で熱分解するため、超臨界水中での分解反応が進行したと考えられる。このとき、生成ガスはほとんど回収でなかったが、液相中の無機炭素量は反応基質中に対して 9%含まれていた。そのため、炭素のガス化反応は進行していたと考えられる。

図 3-15 に L-システイン、図 3-16 にタウリンの超臨界水ガス化における含硫イオンの挙動を示す。図 3-15 を見ると L-システインの超臨界水ガス化において、滞留時間 5 秒での反応基質中の硫黄元素に対する硫化物イオンの割合は 0.21 であり、滞留時間の増加と共に微増していることがわかる。また、他の含硫イオンが検出されなかったことから、このとき、L-システインに含まれる硫黄（チオール基）は分解後に硫化物イオンもしくは分解副生成物として液相中に存在すると考えられる。図 3-16 のタウリンの超臨界水ガス化における含硫イ

オンの挙動を見ると、検出されたのは硫化物イオン、硫酸イオン、チオ硫酸イオンの3種である。各含硫イオンの挙動を見てみると硫化物イオンは滞留時間の増加に伴って生成量が減少していることがわかる。その一方でチオ硫酸イオンは滞留時間5秒のときは硫化物イオンと硫酸イオンよりも多く液中に存在していることがわかる。硫酸イオンの挙動には規則性がほとんどないが、どの滞留時間の結果でも最も多い含硫イオンである。硫酸イオンが最も多かった理由は、タウリンの持つスルホ基が脱離し酸化されたためだと考えられる<sup>[5]</sup>。硫酸イオンよりも酸化数の少ない硫黄を持つ硫化物イオンやチオ硫酸イオンは硫酸イオンが還元されて生成したと考えられる<sup>[6],[7]</sup>。

図3-17にL-システイン、図3-18にタウリンの超臨界水ガス化におけるアンモニウムイオンの経時変化を示す。どちらも反応基質に含まれる全窒素に対して1前後で推移しており、また、硝酸イオンや亜硝酸イオンはイオンクロマトグラフィーの電気伝導度検出器で検出はされるものの、定量限界だったため濃度の算出はできなかった。そのため、L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化においては反応初期段階でアンモニウムイオンが生成することがわかった。これはL-システイン及びタウリンがともにアミノ基を持ち、かつC-N基は他の置換基と比較しても結合エネルギーが低いため<sup>[8]</sup>、このような結果になったと考えられる。同時に、反応時間10～60分の回分式ガス化装置を用いた実験で窒素酸化物がほとんど得られなかったことから、反応初期段階で生成されたアンモニウムイオンは酸化せずに液相中に残ることがわかった。

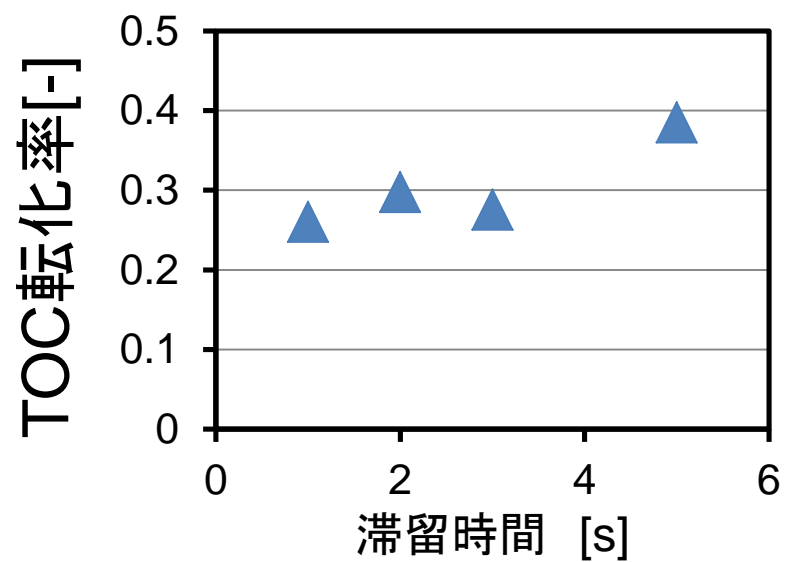


図 3-13 : L-システインの超臨界水ガス化における TOC 転化率の経時変化  
(流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)

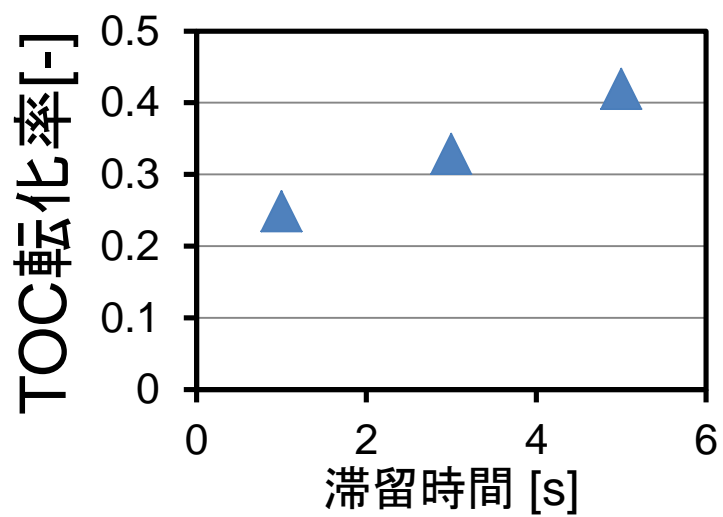


図 3-14 : タウリンの超臨界水ガス化における TOC 転化率の経時変化  
(流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)

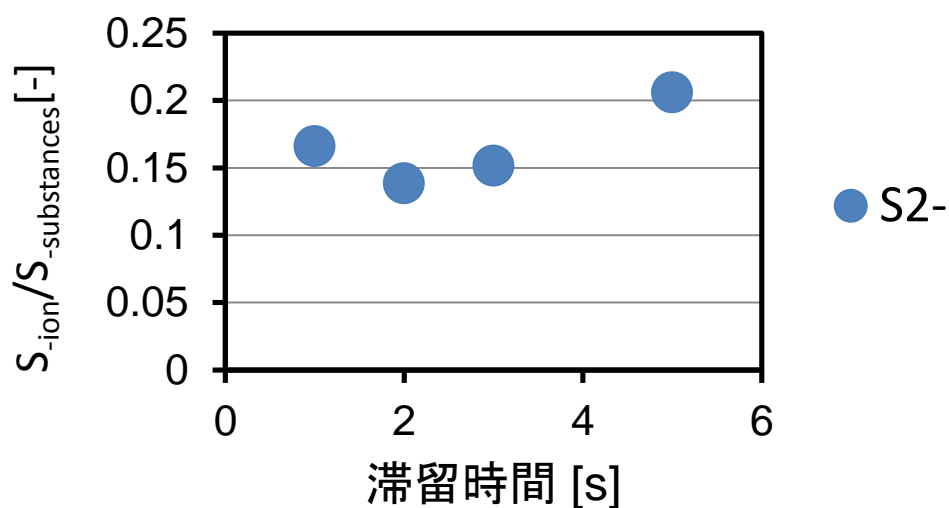


図 3-15 : L-システインの超臨界水ガス化における含硫イオンの経時変化  
(流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)

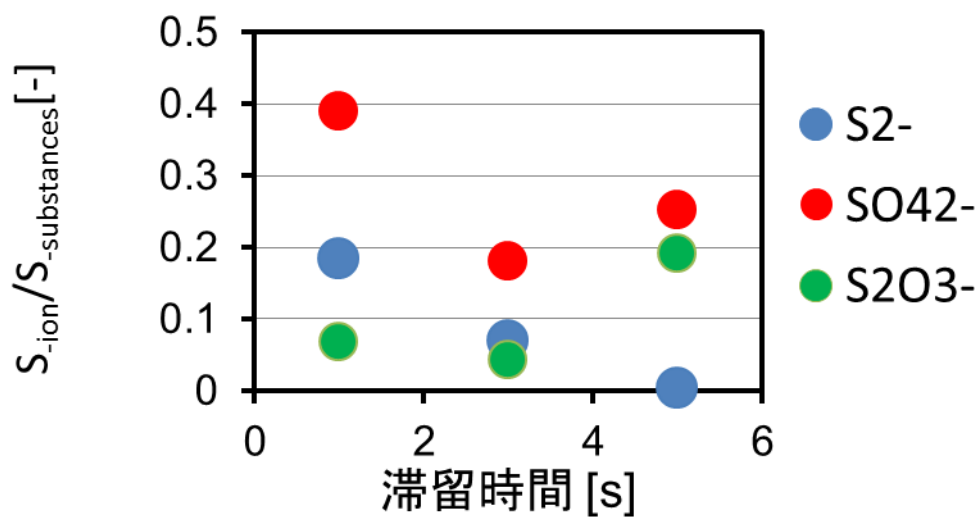


図 3-16 : タウリンの超臨界水ガス化における含硫イオンの経時変化  
(流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)



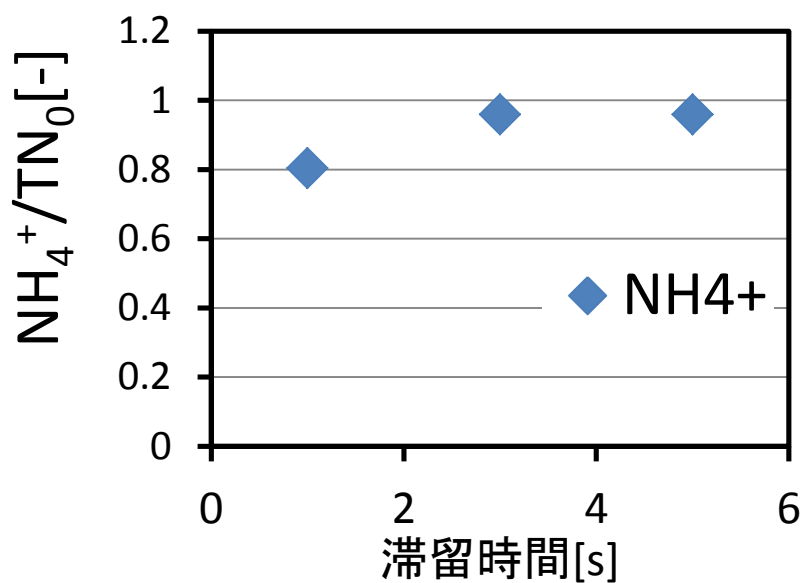


図 3-17 : L-システインの超臨界水ガス化におけるアンモニウムイオンの経時変化 (流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)

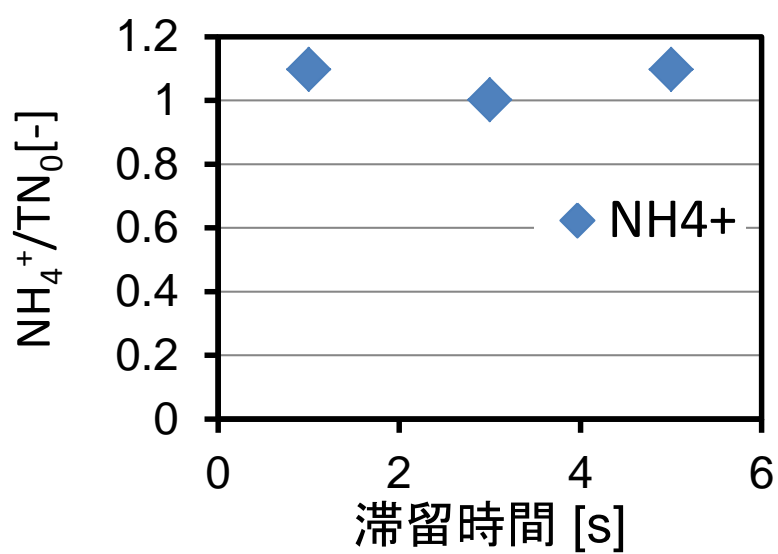


図 3-18 : タウリンの超臨界水ガス化におけるアンモニウムイオンの経時変化 (流通式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 1～5 秒)

## 第4章 触媒添加による含硫化合物の超臨界水ガス化挙動に関する検討

### 4-1 超臨界水ガス化におけるスポンジニッケル触媒の効果に関する検討

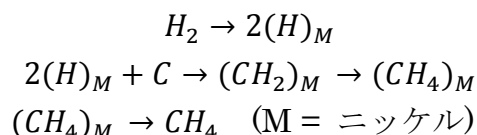
バイオマスから水素やメタンなどの燃料ガスを得られることが超臨界水ガス化の利点の一つである。そのため、より効率的に燃料ガスを回収するために超臨界水ガス化を行う際には触媒を使用することが多い<sup>[1]</sup>。本研究では 400℃近傍の条件で使用されることの多いスポンジニッケル触媒を用いて実験を行った。

図 4-1 に L-システイン、図 4-2 にタウリンの触媒を用いた際の水素及び炭素のガス化率の経時変化を示す。L-システインの超臨界水ガス化は Ni 触媒を添加することにより、反応時間約 60 分で HGE は 86%から 168%に、CGE は 66%から 76%に上昇した。この時の TOC の経時変化を図 4-3 に示す。触媒を入れることによって TOC の分解も促進していることがわかる。一方、タウリンは図 4-2 を見ると触媒を添加することによって HGE は 114%から 159%に向上したが、CGE は 107%から 91%に減少した。図 4-4 のタウリンの超臨界水ガス化における TOC の経時変化を見るとほとんど変化がないため、タウリンの分解にニッケル触媒は寄与していないことがわかる。そのため、水素のガス化率の向上は触媒添加によって起きた水性ガスシフト反応による水素生成が原因だと考えられる。

各気体成分別の反応基質に対するモル収率を図 4-5、4-6 に示す。この結果を見ると触媒を添加することで L-システインは反応基質に対して生成した水素のモル収率は反応時間約 60 分で 1.76 から 3.37、タウリンは 1.35 から 3.17 に向上しており、反応によって生成したメタンのモル収率は触媒を添加した際、反応時間 60 分で L-システインは 1.24、タウリンも 1.19 であった。L-システインの化学式は  $C_3H_7NO_2S$ 、タウリンの化学式は  $C_2H_7NO_3S$  である。そのため、どちらも反応基質由来の  $H_2$  の最大量は反応基質 1 mol あたり 3.5 mol である。一方、触媒添加時の L-システインおよびタウリンの超臨界水ガス化によって生成された  $H_2$  は L-システインが 1 mol あたり 3.3 mol、タウリンが 1 mol あたり 3.1 mol となり、反応基質に含まれる水素の多くが  $H_2$  になったと考えられる。また、メタンは L-システイン 1 mol から 1.24 mol、タウリン 1 mol から 1.20 mol 得られたため、HGE が 100%以上の結果が得られた。したがって、触媒を添加することで水素の生成量が増加し、反応基質に含まれる水素以上の水素が生成されていることから、反応基質の分解に伴って起きる水素生成反応と水性ガスシフト反応による水素生成反応の両方が起きていることがわかる。

しかし、メタンの反応基質に対するモル収率を見ると L-システインは触媒を入れることによって増加しているのに対し、タウリンでは触媒の添加したことによるメタン生成の向上は認められなかった。同時に二酸化炭素と一酸化炭素の反応基質に対するモル収率は触媒を添加することで添加しない場合と比較し

て低くなっていることがわかった。図 4-4 のタウリンの超臨界水ガス化における TOC の挙動をみると、触媒を添加することによってわずかに TOC の分解率も低下しているため、このような結果になったと考えられる。ニッケル触媒を入れると通常は以下の反応が進行して水素と炭素の反応によってメタンが生成される<sup>[1],[2]</sup>。



この反応を見るとメタンの生成のためには有機物の分解によって生成される炭素が必要である。タウリンは L-システインに比べて炭素数が少ない。そのため、炭素ガスのモル収率が低かったと考えられる。

図 5-7 に L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化における反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合を示す。L-システインの超臨界水ガス化では、硫化物イオンとチオ硫酸イオンが検出され、タウリンの超臨界水ガス化では硫化物イオンとチオ硫酸イオンに加えて、硫酸イオンが検出された。L-システインの場合、触媒を添加することにより、反応基質に対する含硫イオンの濃度が低下していることがわかる。福井の研究においても、同様のスポンジニッケル触媒を添加することにより、液相に含まれる含硫イオンの濃度が低下しており、触媒表面への付着や固定が疑われている<sup>[1]</sup>。本研究における L-システインの超臨界水ガス化に伴う含硫イオンの挙動も触媒被毒による現象の可能性が高い。その一方で、タウリンの超臨界水ガス化実験ではニッケル触媒を添加することによって硫化物イオンと硫酸イオンの濃度が上昇し、触媒を入れた場合でも約 100 %マスバランスが取れていた。タウリンの超臨界水ガス化ではニッケル触媒を入れることで硫化物イオンと硫酸イオンの濃度が上昇し、チオ硫酸イオンの濃度が低下している。このように反応基質によって含硫イオンの挙動が変化し、それによって触媒への影響も変化することがわかった。反応基質によって含硫イオンの挙動が変化した理由としては、置換基の違いによる分解経路の違いが考えられる。

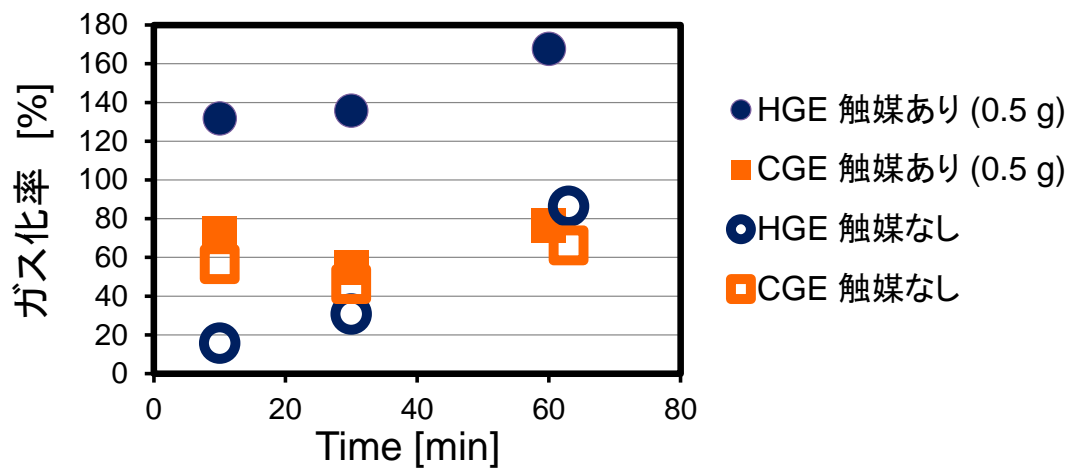


図 4-1 : L-システインの超臨界水ガス化における水素及び炭素のガス化挙動  
(回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 10～63 分)

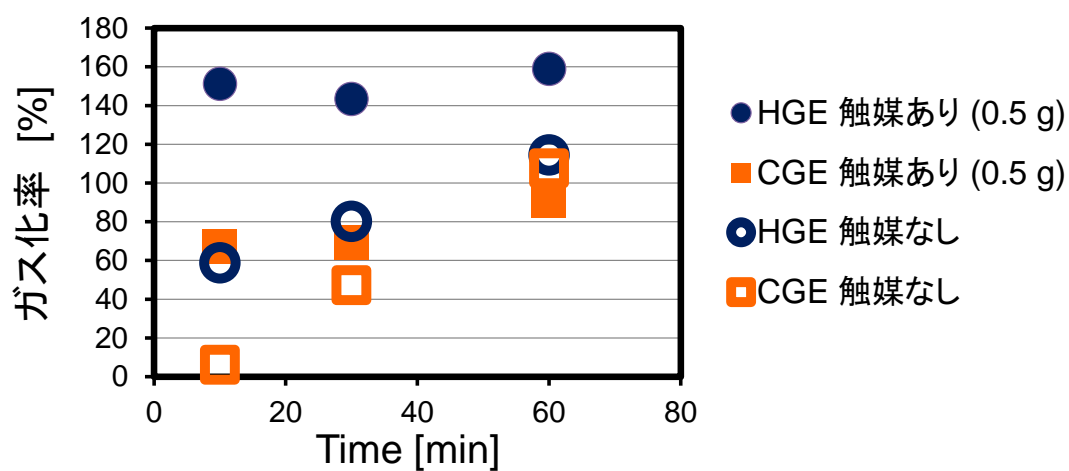


図 4-2 : タウリンの超臨界水ガス化における水素及び炭素のガス化挙動  
(回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 10～60 分)

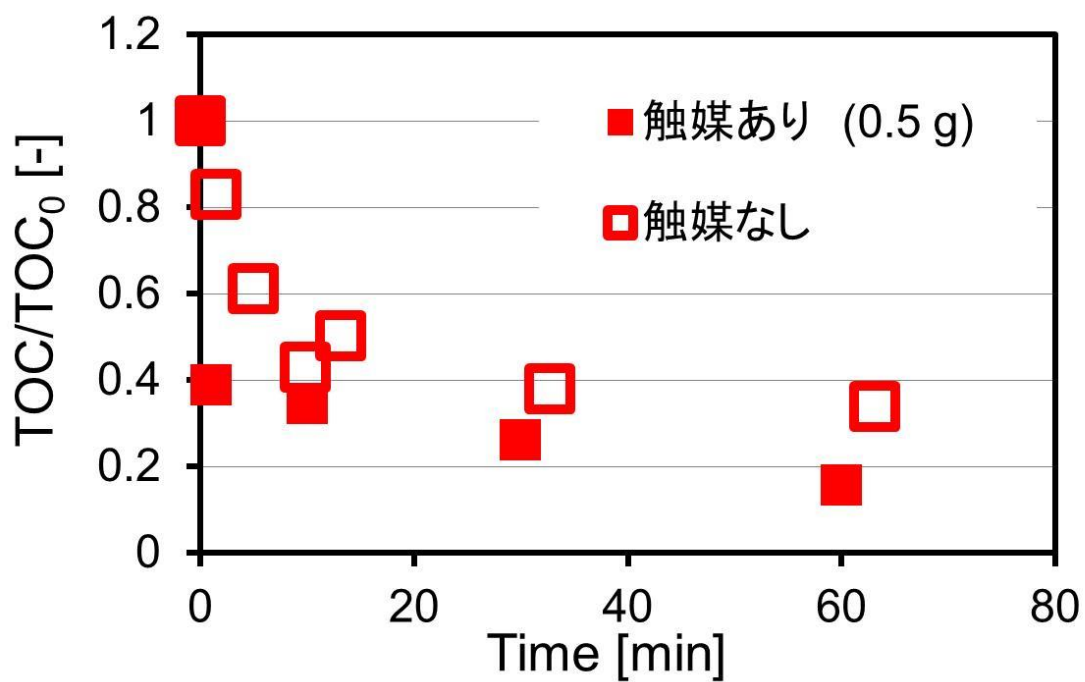


図 4-3 : L-システインの超臨界水ガス化における TOC の挙動 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 0～60 分間)

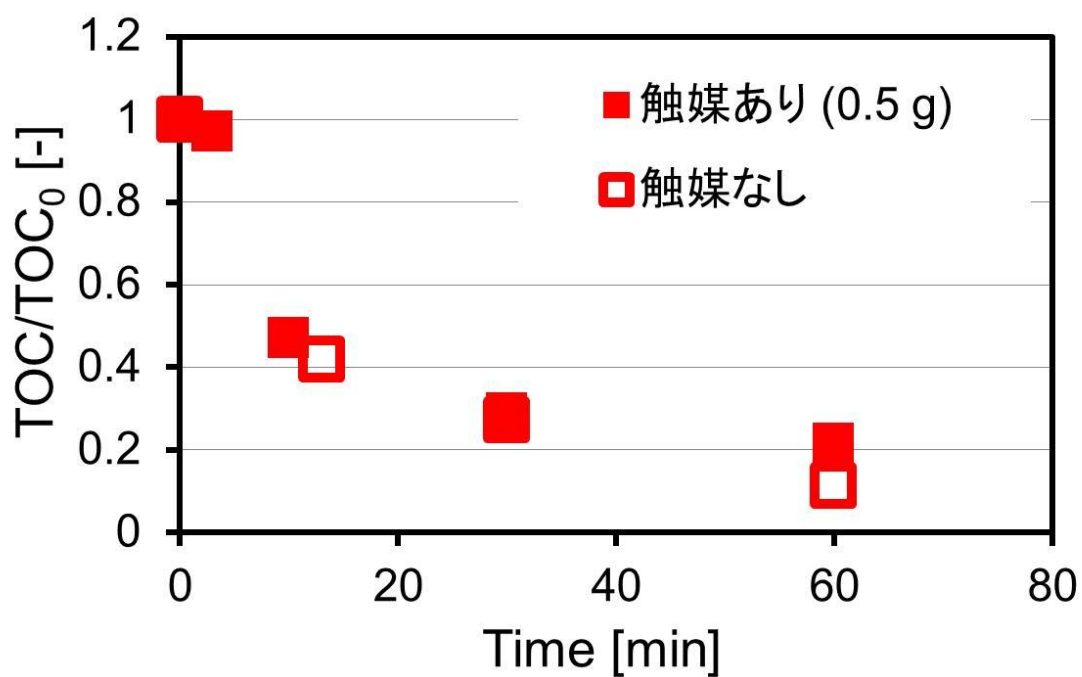


図 4-4 : タウリンの超臨界水ガス化における TOC の挙動 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 0～60 分間)

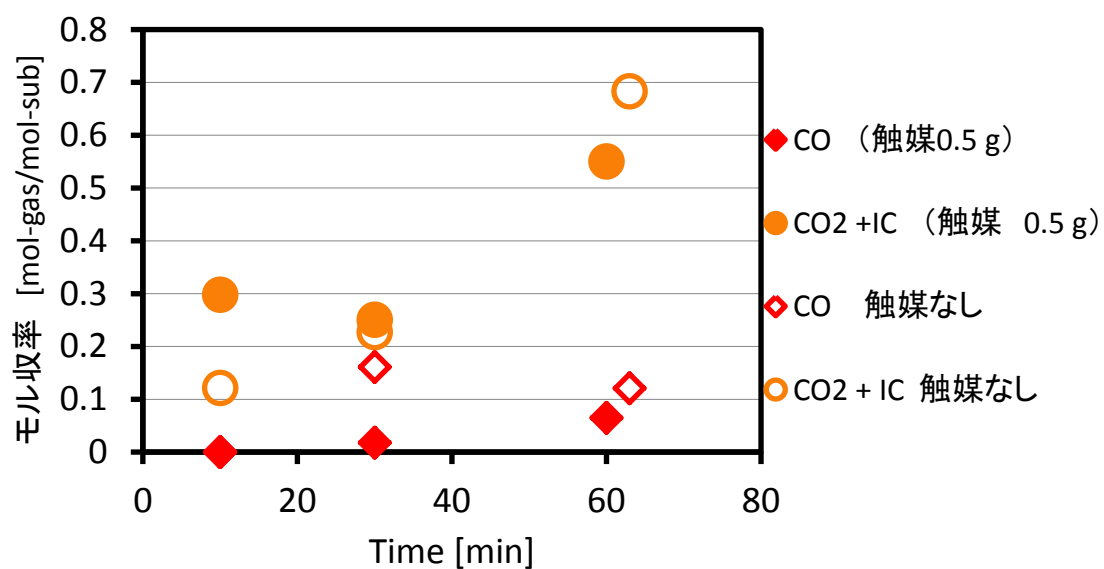
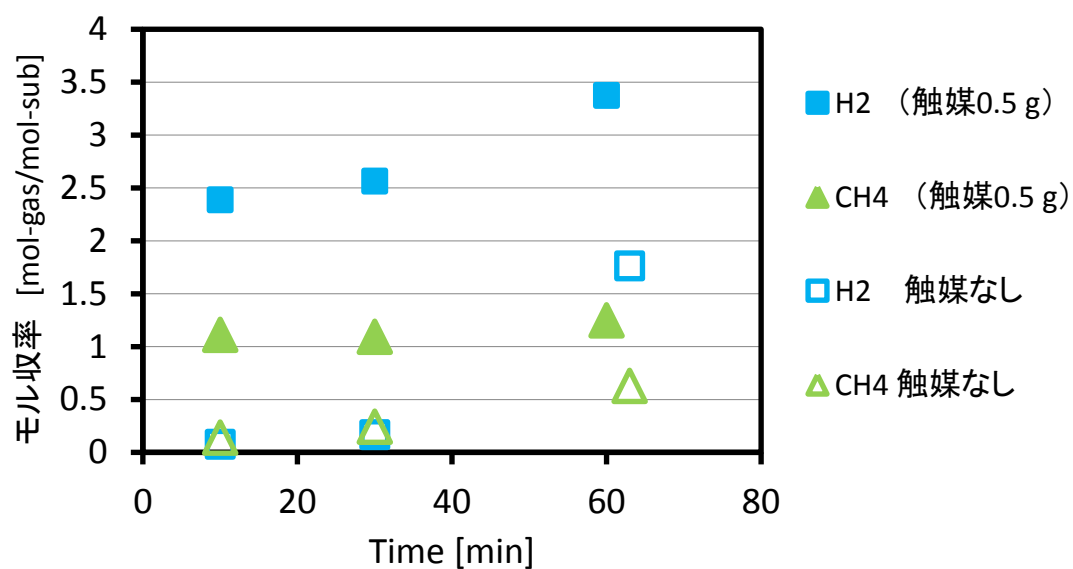


図 4-5 : L-システインの超臨界水ガス化における生成ガスの反応基質に対するモル収率の経時変化（上：水素とメタンのモル収率、下：一酸化炭素と二酸化炭素のモル収率、回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 10~63 分）

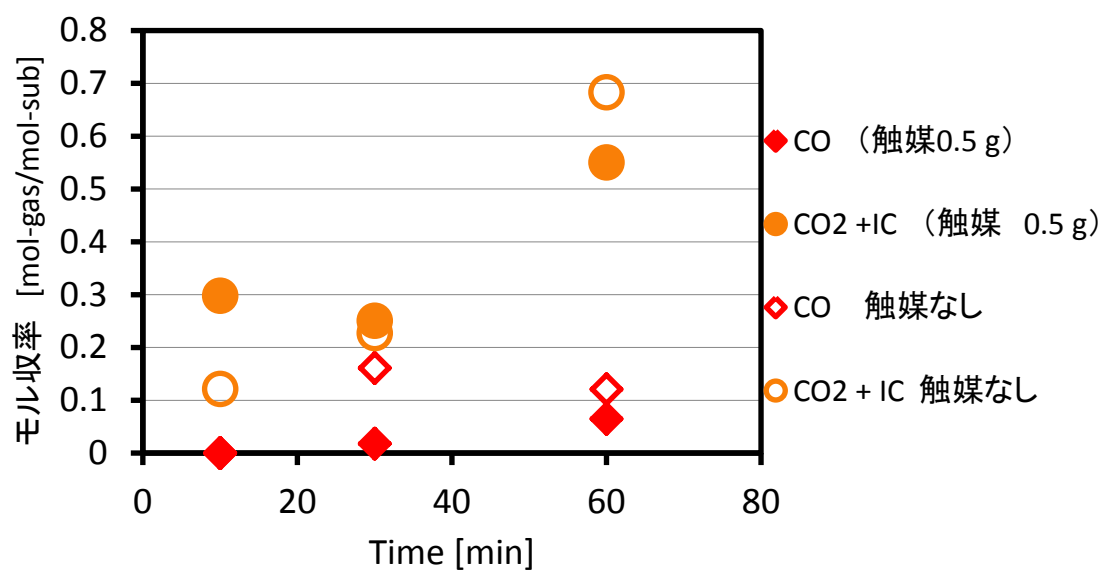
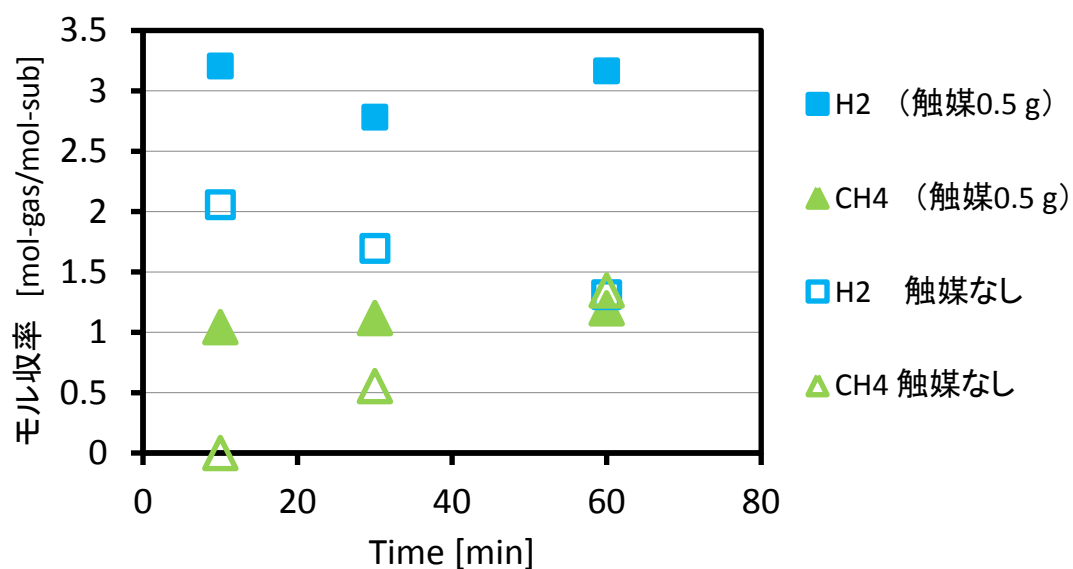


図 4-6：タウリンの超臨界水ガス化における生成ガスの反応基質に対するモル収率の経時変化（上：水素とメタンのモル収率、下：一酸化炭素と二酸化炭素のモル収率、回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 10~60 分）

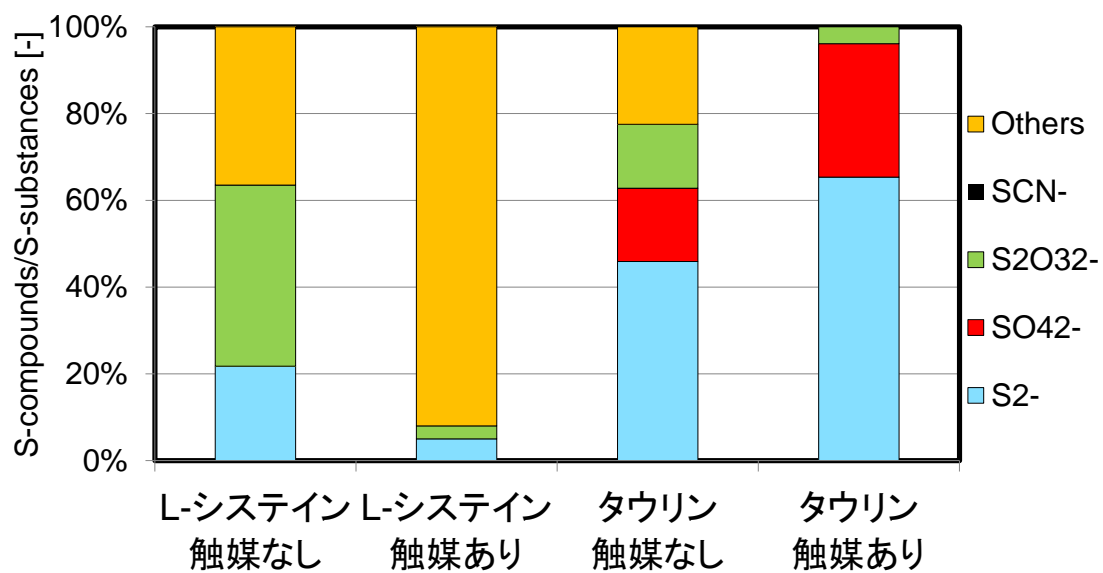


図 4-7: 反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合 (回分式装置、400°C、25 MPa、反応時間 60 分間)



## 4-2 Ni 及び SUS316 板に対する硫黄化合物の影響に関する検討

既往研究では、超臨界水ガス化を行う際に使用するニッケルやルテニウムの触媒にヘテロ元素が付着または触媒表面に結晶を作ることによる被毒が報告されている。福井らは亜臨界水処理した下水汚泥をニッケル触媒を使用して超臨界水ガス化した際に硫黄やリンによる被毒が確認されたと述べている<sup>[1]</sup>。また、D. C. Elliott らはビールの発酵残渣を超臨界水ガス化した際、使用したニッケル触媒に対してヒドロキシアパタイトや硫化ニッケルによる被毒が起きると報告している<sup>[3]</sup>。また、前節において反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合を計算したところ、本研究でもニッケル触媒や反応管内への硫化物の付着が疑われた。そのため、回分式超臨界水ガス化装置内にスポンジニッケル触媒の主成分である Ni (Ni>99.5%、ニラコ) 及び反応管と同じ材質の SUS316 (Cr 16 ~18%、Ni 10 ~14%、Mn< 2%、Si< 1.5%、Mo 2 ~3%、Fe Balance、ニラコ) 製の 0.5×10×10 mm にカットした板を入れて L-システインのガス化実験を行った。図 4-8 に反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合を示す。この結果から、スポンジニッケル触媒を添加した場合と比べると反応基質に対する含硫イオンの割合は高いものの、触媒を入れていないサンプルの含硫イオン量と比較すると、Ni 及び SUS 板を入れることによって反応基質に対する含硫イオンの割合は低下している。つまり、投入した触媒や金属と L-システインの超臨界水ガス化によって生成した含硫イオンが反応している可能性が高いと考えられる。また、図 4-9 に示すように反応の前後で Ni および SUS316 製の板の表面の色も変化していることから、超臨界水ガス化反応や熱やけ等の影響によって Ni 及び SUS316 も変質していることが疑われる。そのため、超臨界水ガス化実験における Ni および反応容器由来の金属の溶出を確認するため、L-システインの超臨界水ガス化の液体生成物中の鉄、ニッケル、アルミニウム、モリブデンの金属イオン濃度を ICP-MS を用いて測定した。

表 4-1 に L-システインの超臨界水ガス化における Ni 及び SUS316 板投入時の液体生成物中の金属イオン濃度の変化を示す。この表における超純水サンプルの金属イオン濃度は、超純水装置から汲んだ水を ICP-MS で測定したときの各イオン濃度である。したがってこの濃度をブランクとし、ブランク以下の値は実質 0 に近いと考えられる。そのため、アルミニウムとモリブデンに関しては実験操作による反応管等からの溶出は確認できなかった。超純水のみを SUS316 管で 10 分間超臨界水状態にした際、僅かに鉄イオンの溶出が認められた。同時に L-システインを投入し、超臨界水ガス化反応が起きることによって鉄とニッケルの金属イオンの溶出が起きることもわかった。G. Chen らの研究によれば、鉄イオンと硫化物イオンの共存化では硫化鉄や二硫化鉄ができることが

示唆されている<sup>[4]</sup>。そのため、L-システインの超臨界水ガス化においても生成した含硫イオンの一部は反応系内で鉄やニッケルと反応している可能性が考えられる。

さらに、投入した Ni 板および SUS316 板の表面状態を観察するため、SEM・EDX を用いて表面分析及び表面の元素分析を行った。なお、SEM・EDX は東京大学物性研究所電子顕微鏡室のものを使用した。図 4-10、4-11 に超臨界水ガス化反応前後の Ni 板表面の SEM 画像を、図 4-12、4-13 に SUS316 板表面の SEM 画像を示す。まず、Ni 板の表面状態については超臨界水ガス化反応前後で明らかな変化が見られる。反応前は縦に筋が入った形状をしているが、反応後は表面に無数の突起状の物質が付着していることがわかる。図 4-14 に示した元素分析の結果を見ると、反応後には硫黄の検出ピークが増大していることがわかる。したがって、突起状に付着した物質は硫黄化合物だと考えられる。一方で、SUS316 板は反応の前後で大きく変わった特徴はない。図 4-15 に示した結果を見ても分かるとおり、反応前後の SUS316 板表面の元素分析結果にも変化はなかった。

以上の結果から、L-システインの超臨界水ガス化によって生成された含硫イオンがニッケルと反応することがわかった。そのため、ニッケルを多く含むニッケル触媒とも反応し、触媒表面に硫黄化合物が付着する可能性が高いことがわかった。また、硫黄が付着する原因は含硫イオンが触媒表面で金属イオンと反応して硫化物を生成する場合と、液中で生成された硫化物が付着する場合が考えられる。

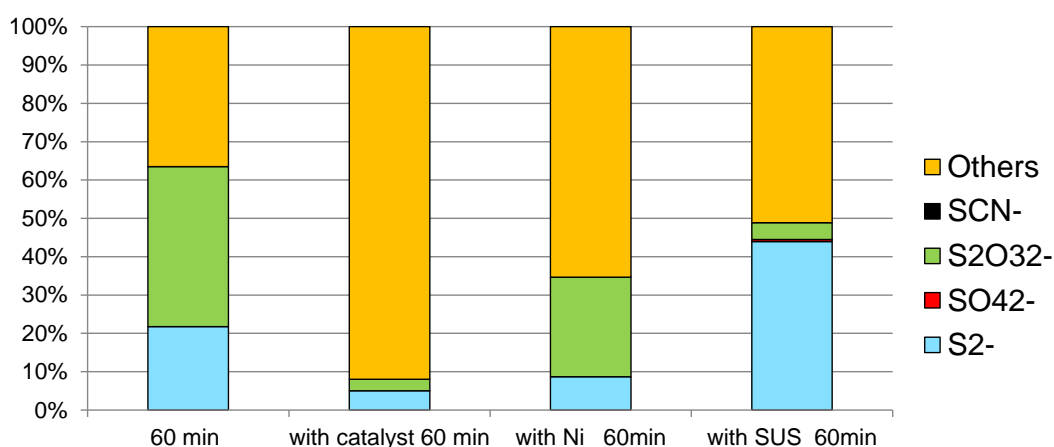


図 4-8 : L-システインの超臨界水ガス化における Ni 及び SUS316 板投入時の反応基質中に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合 (回分式装置、400℃、25 MPa、反応時間 60 分間)

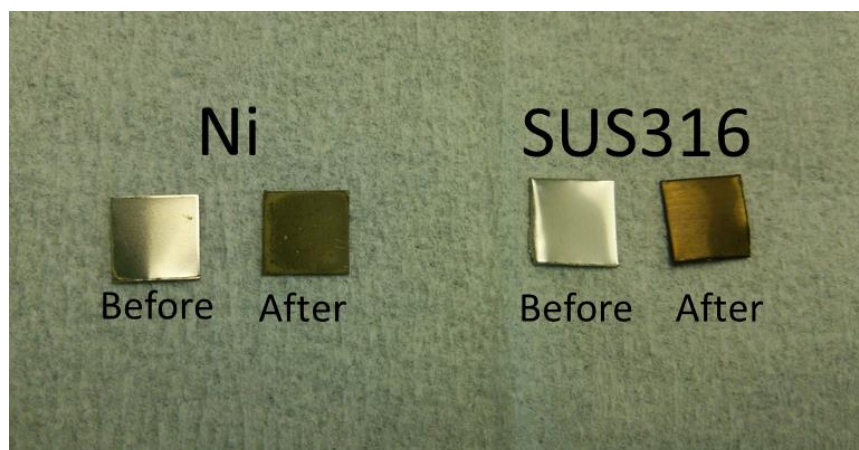


図 4-9 : Ni および SUS316 板の実験前後における変化

表 4-1 : L-システインの超臨界水ガス化における Ni 及び SUS316 板投入時の液体生成物中の金属イオン濃度

サンプル	反応時間 [min]	Al [ppm]	Fe [ppm]	Ni [ppm]	Mo [ppm]
超純水	-	0.001	0.001	0.00	0
超純水 +SUS316 管	10	0.001	0.03	0.00	0
L-システイン	60	11.13	25.69	4.47	0
L-システイン+SUS316	60	11.29	25.51	4.67	0
L-システイン+Ni	60	11.29	25.47	4.54	0

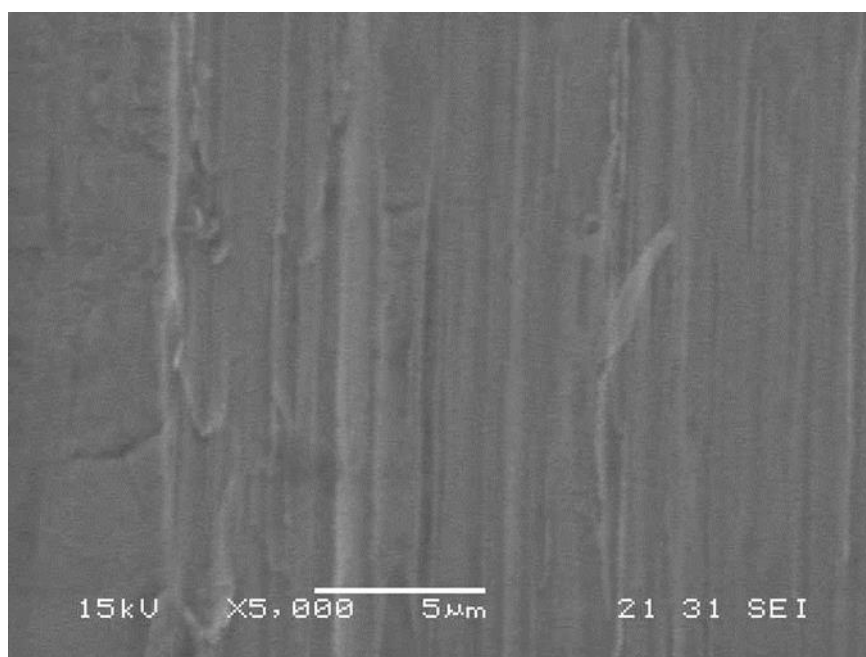


図 4-10 : Ni 板の表面状態 (反応前)

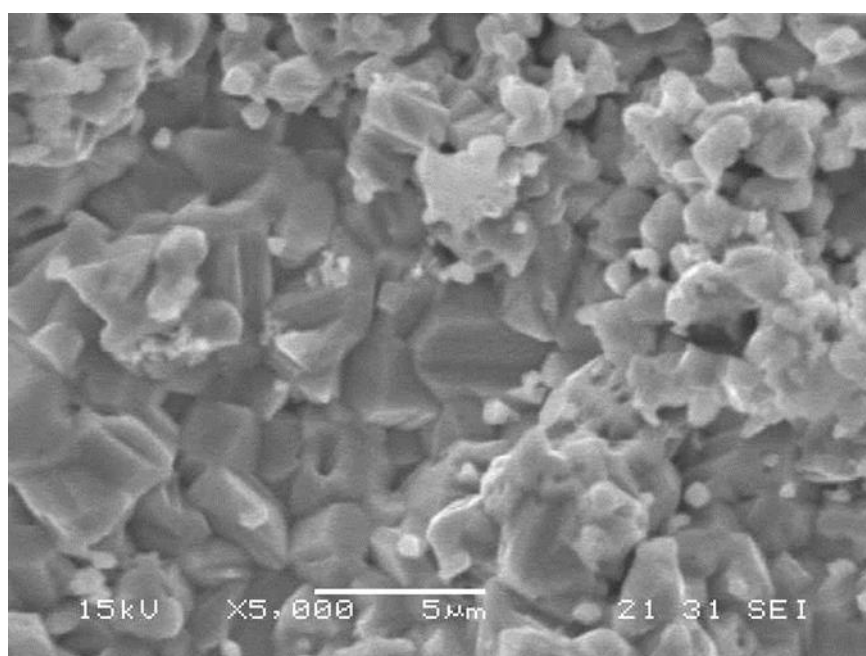


図 4-11 : Ni 板の表面 (回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 60 分)

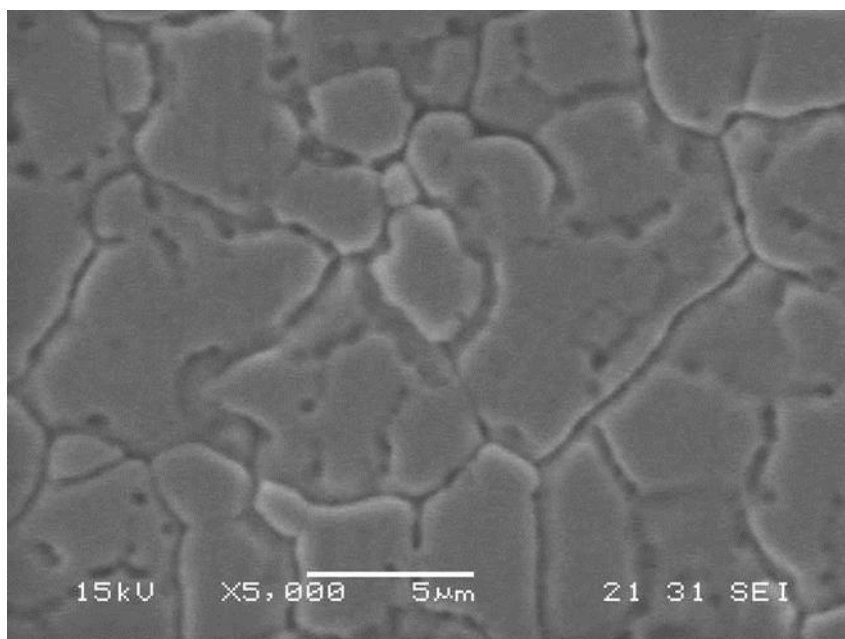


図 4-12 : SUS316 の表面（反応前）

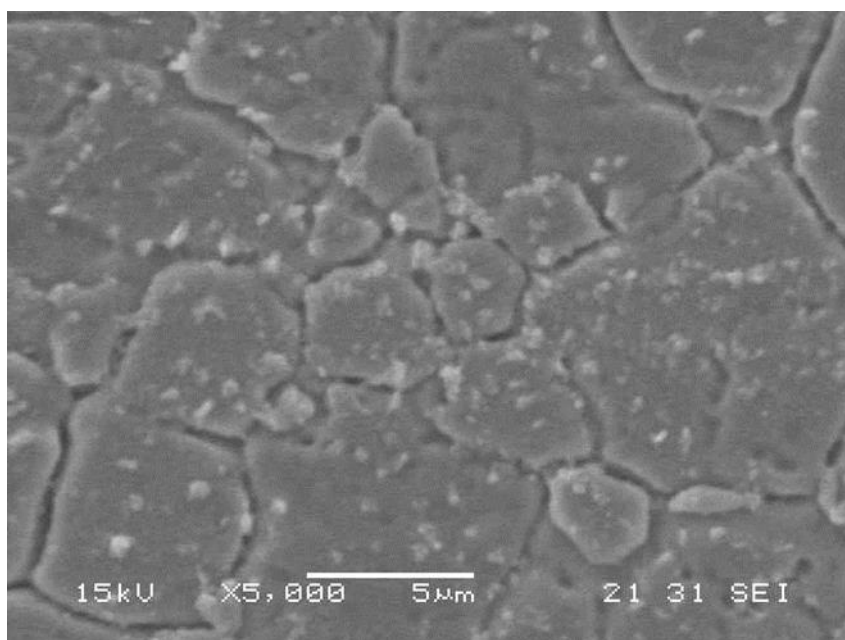


図 4-13 : SUS316 の表面（回分式ガス化装置、400℃、25 MPa、反応時間 60 分）

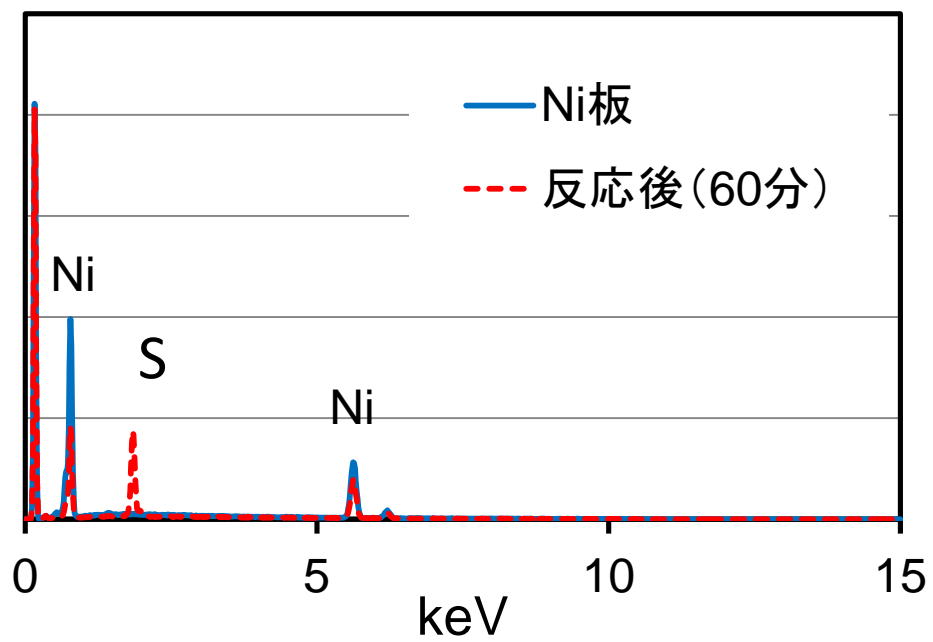


図 4-14 : Ni 板の EDX 分析結果

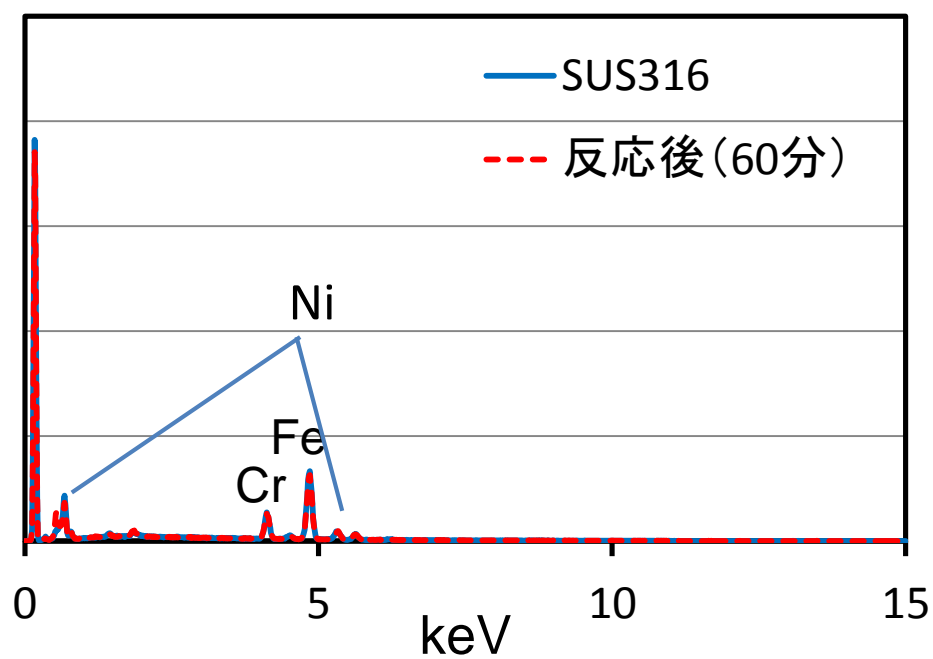


図 4-15 : SUS316 板の EDX 分析結果

### 4-3 超臨界水ガス化における硫黄化合物の分解経路の検討

超臨界水中における硫黄化合物やアミノ酸の分解経路については様々な研究において検討が進んでいる。T. Samanmulya らは食品廃棄物に含まれるタンパク質の構成物質であるアミノ酸を流通式ガス化装置を用いて 500~600℃でガス化し、アミノ酸の構造変化に対する分解特性を明らかにしている<sup>[5]</sup>。また、G. Chen らの固体燃料の硫黄分の超臨界水改質<sup>[4]</sup>や N. Meng らの石炭の超臨界水ガス改質<sup>[6]</sup>でも超臨界水中での硫化物の反応挙動について言及されている。本項では第 3 章及び第 4 章の結果から L-システイン及びタウリンの分解経路について検討を行った。

まず L-システインの予想分解経路について図 4-16 に示す。イオンクロマトグラフ法や GC-MS を用いて検出できた物質に関しては網掛けで表示している。L-システインは 240℃で熱分解する。その際、二量体化してシスチンになる経路と C-S 結合が切れる経路が存在すると考えられる。一般的には酸化状態でシスチンができるとされているが<sup>[7]</sup>、第 3 章の GC-MS での液相中の中間生成物の検討においてシスチンが検出されていることから L-システインの超臨界水ガス化を行う際にも生成されると考えられる。もう一方の C-S 結合が切れる経路では、-SH 基は硫化水素になり、硫化物イオンとして超臨界水中に存在すると考えられる。その後、反応条件によって酸化が進み、チオ硫酸イオンや今回は検出されなかったが硫酸イオンになると考えられる。その他の構造に関しては結合エネルギーの低い順番で結合が切れると予想され、カルボキシル基やアミノ基もイオンとして存在すると考えられる。特にアミノ基は C-N 結合が切れた後、酸化が進んで硝酸イオンや亜硝酸イオンになる経路とアンモニウムイオンとなる経路が存在する。その証拠に、第 3 章の実験結果からこれら 3 種のイオンが液体生成物中から検出された。また、超臨界水ガス化後の液体生成物の pH は 8 前後だった。これはアンモニウムイオンの存在によって pH が上昇したためだと考えられる。

次にタウリンの予想分解経路について図 4-17 に示す。タウリンの構造の中で最も結合エネルギーの小さい部分は C-S 結合であり、結合エネルギーは 259 kJ/mol である<sup>[9]</sup>。次に結合エネルギーが小さいのは C-N 結合であり、291 kJ/mol である<sup>[9]</sup>。タウリンを超臨界水ガス化するとこの 2 か所から分解が起きると考えられる。その後、-SO<sub>3</sub>H 基は硫化物イオンを経由してチオ硫酸イオンになる場合と二酸化硫黄を経由してチオ硫酸イオンになる場合が考えられる。本研究の実験結果では、硫酸イオン、チオ硫酸イオン、硫化物イオンが液体生成物中から検出され、図 4-7 を見ると反応時間 60 分における反応基質に含まれる硫黄分に対する含硫イオンの割合は触媒の有無に関係なく硫化物イオン > 硫酸イオン > チオ硫酸イオンであった。しかし、前章の図 3-16 において示し

た反応時間 5 秒場合の挙動では硫酸イオン＞チオ硫酸イオン＞硫化物イオンであったことから、まず $\text{-SO}_3\text{H}$  は硫酸イオンとなり、そこから反応が進む可能性も考えられる。アミノ基は L-システイン同様に C-N 結合が切れた後、酸化が進んで硝酸イオンや亜硝酸イオンになったり、アンモニウムイオンとなることが予想され、タウリンの超臨界水ガス化後の液相中からこれら 3 種のイオンが検出された。このときの液相の pH は 8 であったため、アンモニア生成によって pH が上昇したと考えられる。

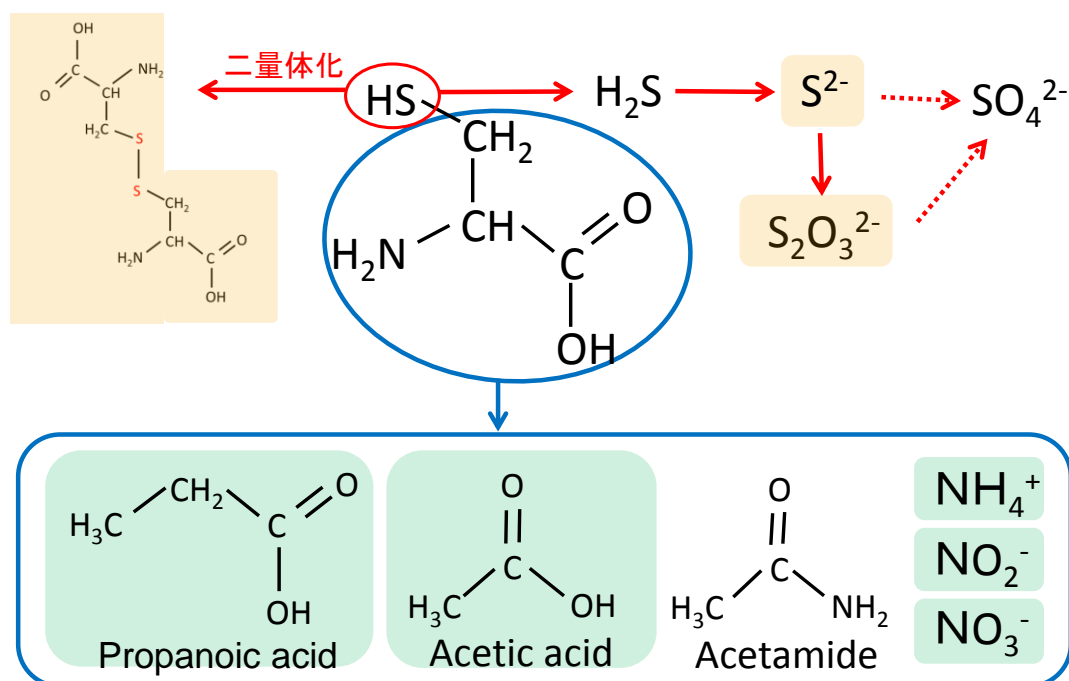


図 4-16 : L-システインの予想分解経路



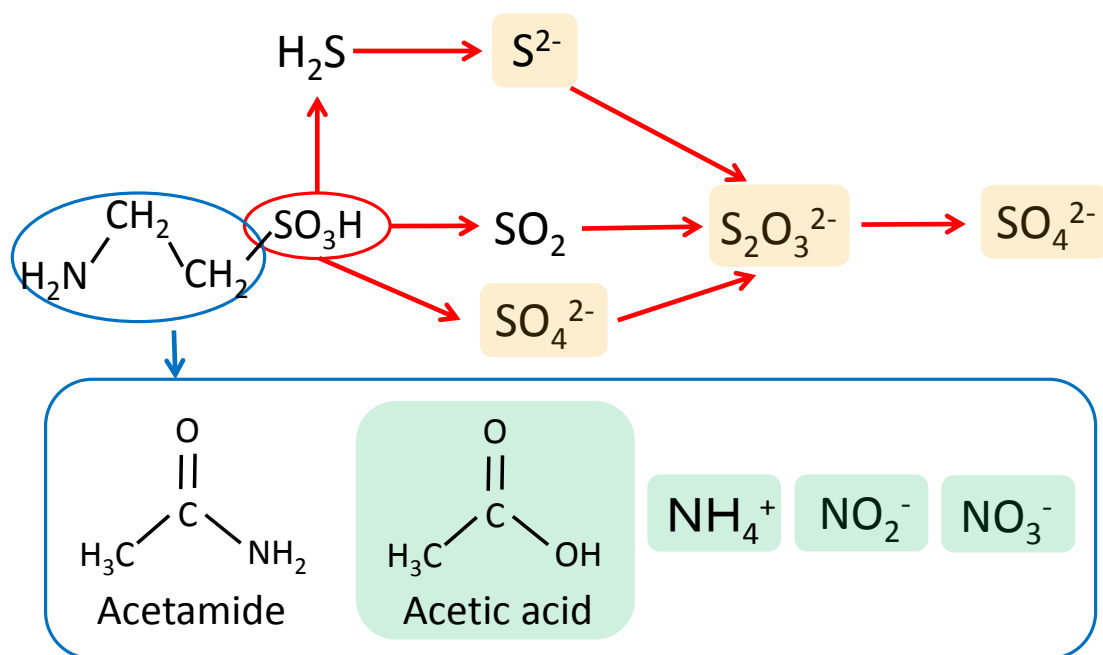


図 4-17：タウリンの予想分解経路

以上の結果から、有機硫黄化合物の超臨界水ガス化においては硫黄を含む置換基の構造によって生成する含硫イオンの比率が変化することがわかった。また、L-システインの分解によって生じた含硫イオン（硫化物イオン、チオ硫酸イオン）はタウリンの分解時に生成される含硫イオン（硫化物イオン、チオ硫酸イオン、硫酸イオン）よりも触媒への影響が大きいことが予想された。反応基質によって生成するイオンに大きな違いはないが、差が出た原因として夾雑物質による違いや触媒表面の等電点の違いが考えられる。

## 第 5 章 触媒の長時間使用に関する検討

### 5-1 長時間連続実験による有機硫黄化合物の触媒活性への影響

前節までの結果から、有機硫黄化合物の超臨界水ガス化を行う際にスポンジニッケル触媒を使用すると生成した含硫イオンと触媒が反応する可能性が示唆された。同時にタウリンよりも L-システインの方が触媒に与える影響が大きいと予想された。そこで流通式超臨界水ガス化装置を用いて有機硫黄化合物の超臨界水ガス化が触媒に与える影響について検討を行った。

実験条件を表 5-1 に示す。反応基質は L-システインを用いた。反応器内滞留時間は流量 7.5 g/min のとき 2.18 秒、10 g/min のとき 1.63 秒、15 g/min のとき 1.09 秒である。流量及び基質濃度は約 60 分ごとに表 5-1 のように切り替えた。実験日ごとに Term で分けており、各 Term の実験開始前には純水を流通した。この実験における連続実験時間は 478 分であり、流通した L-システインの総量は 39.3 g である。

図 5-1 に長時間実験における流出 TOC 比の経時変化を示す。まず、Term1 では流出 TOC 比が反応安定時に約 0.2 で推移しているのに対し、Term2 では約 0.6、Term3 と Term4 では 0.5 で推移している。つまり、比較的反応基質が高濃度の処理条件では低濃度の条件に比べて分解率が落ちることがわかった。だが、同時に Term ごとの流出 TOC 比はほぼ一定で推移していることから、触媒の失活は起きていないと判断できる。また、この時の反応基質中の炭素に対する IC 量の推移を図 5-2 に示す。このグラフから、反応基質の分解と共に生成された二酸化炭素が流出 TOC 比同様に Term ごとにほぼ一定で推移している。TOC に対する IC の比は Term1 では 0.36、Term2 では 0.17、Term3 では 0.18、Term4 では 0.18 であった。IC の測定は常温常圧で行ったため、大気中での二酸化炭素の影響を考慮する必要がある。そこで二酸化炭素の溶解度を算出し、実験によって得られた IC 濃度と比較した。二酸化炭素のヘンリー定数は 164 atm/モル分率 (25℃、大気圧)、大気中における二酸化炭素濃度は標準大気の 0.0003 としたとき、二酸化炭素の溶解度は水に対して 4.47 g/L である。今回の実験結果での IC 濃度は 3.04~682 mg/L であった。したがって、大気圧下での二酸化炭素溶解度よりも液体生成物中の IC 濃度は低いため、IC 濃度の挙動は溶解度の影響で一定になっているわけではなく、反応の影響によるものだと考えられる。

今回の長時間連続実験において液相中から検出された硫黄化合物は硫化物イオンのみであった。図 5-3 に長時間実験における生成された硫化物イオンの反応基質濃度の硫黄分に対する割合の推移を示す。Term 1 では硫化物イオンの測定を行っていなかったためプロットが存在しないが、Term 2 と Term3 は運転時間の増加及び反応基質の濃度の上昇と共に硫化物イオン濃度が上昇している

ことがわかる。そして Term4 では反応時間 400 分以降に反応時間の増加に伴う硫化物イオン濃度の上昇が見られなくなっている。硫化物イオンの濃度上昇は、硫化物イオンが生成されても触媒表面の吸着サイトが飽和状態であったために吸着されず、流出したためだと考えられる。

今回の実験で使用したスポンジニッケルの表面状態を図 5-4 及び 5-5 に示す。実験後の触媒表面には第 4 章で Ni 板に付着していたものと似た形状の物質が付着していることがわかる。また、図 5-6 に示した EDX の結果から長時間連続実験によって硫黄が触媒表面に付着したことがわかった。今回の実験においては含硫イオンは硫化物イオンのみ検出されたため、触媒表面に硫黄が付着した原因は硫化物イオンの存在によるものと推察される。

以上の結果から、流通式超臨界水ガス化装置を用いた約 8 時間の連続実験において触媒活性の低下は見られなかった。しかし、L-システインの超臨界水ガス化によって生成された硫化物イオンによって触媒表面に硫黄が付着する可能性が示唆された。

表 5-1：流通式超臨界水ガス化装置を用いた長時間連続実験の実験条件

	実験時間 [min]	流速 [g/ min]	基質濃度 [mol/L]	L-システインの総流通量 [g]
Term 1	0～60	7.5	0.021	1.14
	60～121	10	0.032	3.51
	121～181	15	0.043	8.20
Term2	181～241	10	0.065	13.00
Term 3	241～302	10	0.065	17.81
	302～382	15	0.087	30.45
Term4	382～478	15	0.087	39.31

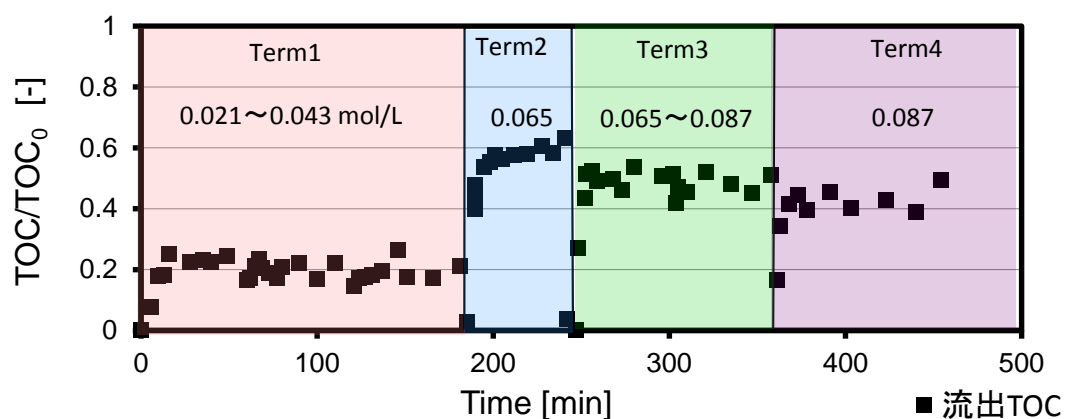


図 5-1：長時間実験における流出 TOC の経時変化（400℃、25 MPa、実験時間 478 分）

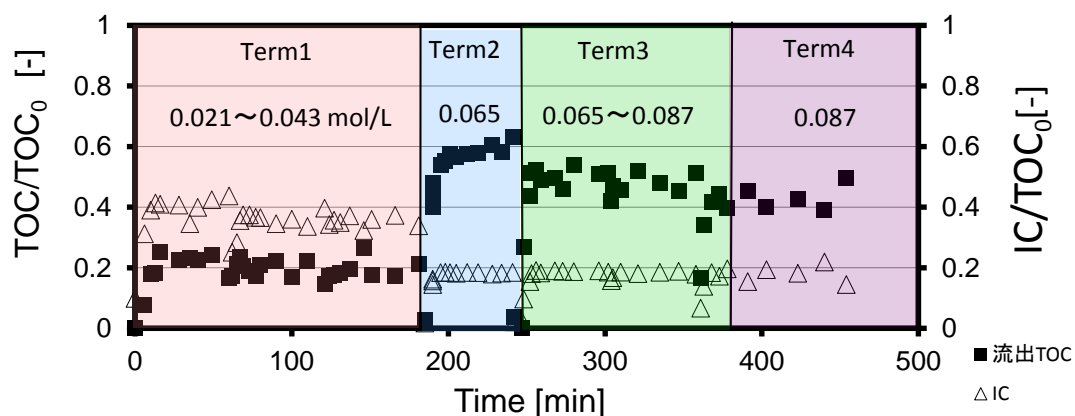


図 5-2：長時間実験における IC の経時変化（400℃、25 MPa、実験時間 478 分）

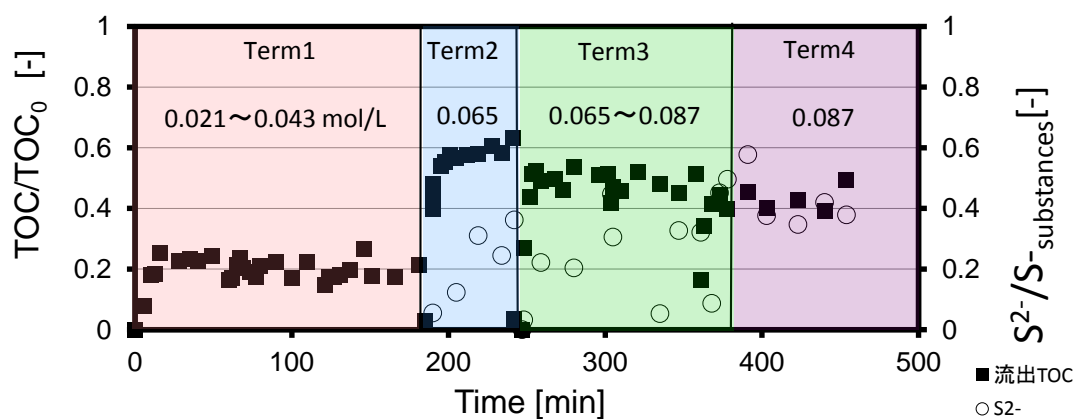


図 5-3：長時間実験における硫化物イオンの経時変化（400℃、25 MPa、実験時間 478 分）

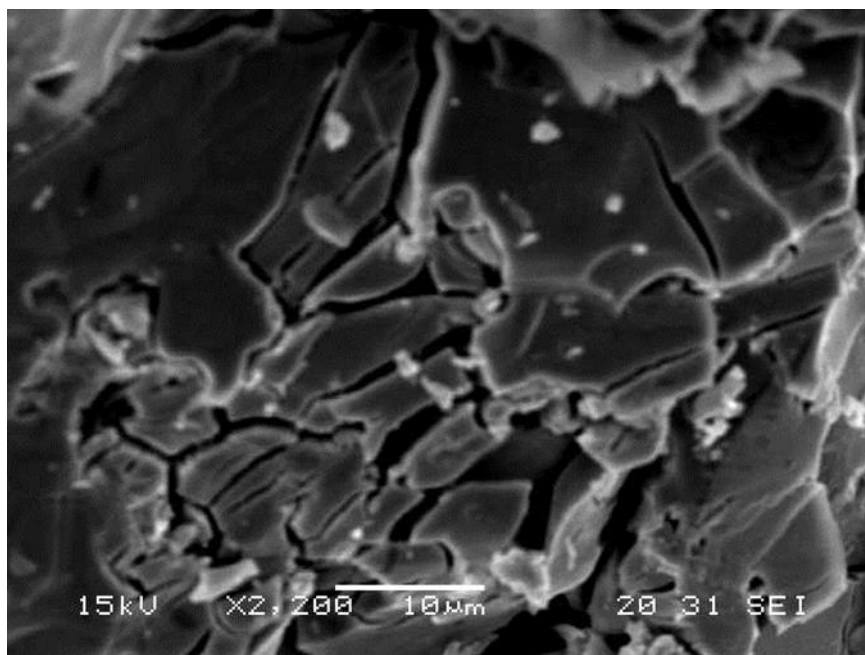


図 5-4：使用前のニッケル触媒の表面

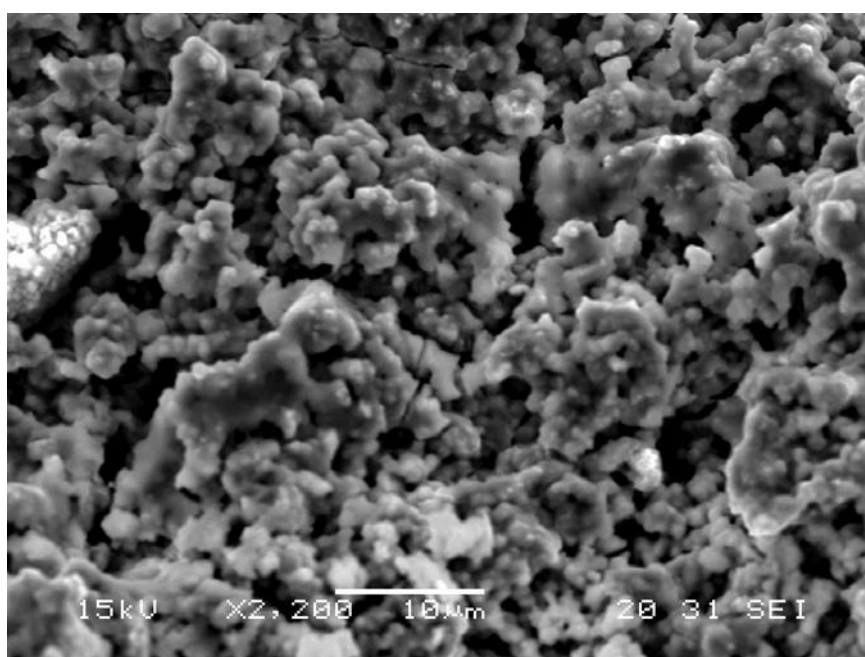


図 5-5：使用後のニッケル触媒（400℃、25 MPa、8 時間）

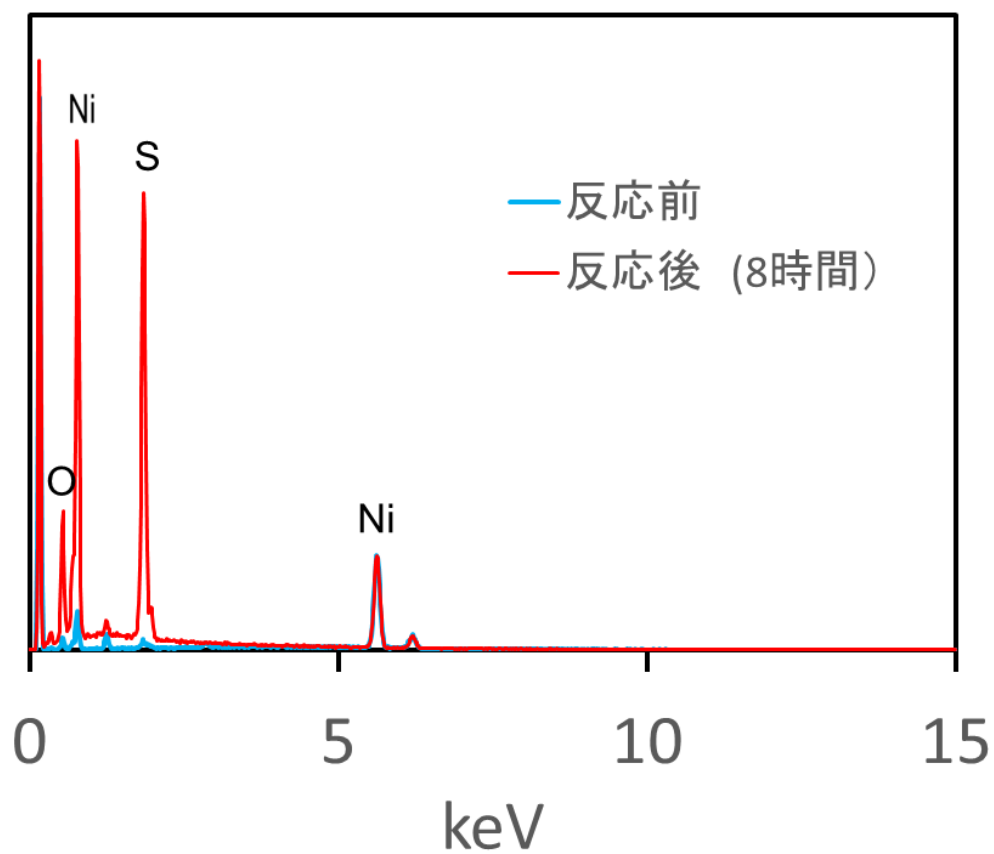


図 5-6：長時間連続実験で使したニッケル触媒の EDX 分析結果

## 第 6 章 本研究の総括及び今後の展望

### 6-1 本研究の総括

本研究では、有機硫黄化合物である L-システイン及びタウリンをモデル物質として使用し、超臨界水中における硫黄化合物の分解特性及び流通式超臨界水ガス化装置での触媒を用いた運転特性について検討を行った。

第 3 章では、L-システイン及びタウリンの超臨界水中での分解特性を主に回分式超臨界水ガス化装置を用いて臨界点近傍の温度・圧力条件下で実験を行った。その結果、反応時間 60 分で L-システインは HGE が 86%、CGE が 66% であり、タウリンは HGE が 114%、CGE が 107%であった。

第 4 章では、スポンジニッケル触媒を用いて L-システイン及びタウリンの超臨界水ガス化を行った。その結果、反応時間 60 分で L-システインの HGE は 168%、CGE は 76%であり、タウリンは HGE が 159%、CGE が 91%であった。また、L-システインの超臨界水ガス化においてスポンジニッケル触媒を入れることによる液体生成物中の含硫イオン量の減少が見られ、同時に触媒への硫黄化合物の付着が確認された。一方でタウリンでは同様の反応が見られなかったため、触媒の被毒は反応基質に依存する可能性が示唆された。

第 5 章では、流通式超臨界水ガス化装置を用いて行った長時間連続試験で L-システインの超臨界水ガス化のスポンジニッケル触媒に対する影響を検討した。その結果、8 時間の長時間連続実験による触媒活性の低下は確認されなかった。しかし、SEM・EDX を用いてスポンジニッケル触媒表面の観察を行った結果、表面に硫黄化合物が付着していることが確認された。このとき、液相中から硫化物イオン以外の含硫イオンは検出されなかったため、触媒表面に付着した硫黄分は硫化物イオンによるものである可能性が高いことがわかった。

### 6-2 今後の展望

今回の研究の結果、超臨界水ガス化において硫黄化合物が触媒を被覆することが確認され、被覆状況は反応基質及び副生成物の含硫イオンの挙動に影響を受けることが示唆された。今後の研究に関する展望としては、超臨界水の物性を変化させることによるイオン積の変化が含硫イオンと触媒に与える影響や比誘電率を変化させたときの硫黄化合物の溶解挙動が触媒に与える影響、水密度を変化させることによる反応基質の粘度の影響などを見ることでより最適な運転条件を模索することができると考えられる。また、より実際の処理プロセスに近い検討を行うことも重要だと考えている。例えば、触媒表面における硫黄の被覆の原因が硫化物イオンによる可能性が高いことから、過酸化水素を添加

することで硫化物イオンを酸化させて硫酸イオンにする前処理の検討や、廃液に含まれる硫黄分の処理方法の検討を行うことも重要だと考える。



## Appendix

### 超臨界水を用いた実験の安全確保について

超臨界水はその性質上、高温・高圧での操作が必要である。そのため、操作手順を一つ間違えれば大事故にも繋がりかねない。そこで本項では超臨界水を用いた実験における安全対策について筆者の実験を例として述べる。

### 使用試薬の選出

超臨界水実験においては、様々な物質が対象物質となる。例えば下水汚泥や食品廃棄物などの実廃棄物が対象になることもあれば、酢酸やアンモニア、各種金属化合物など各々の超臨界水中での挙動を調査することもある。その際、実験後にどんな物質が排出されるかを把握することが重要である。特に気体に関しては臭気がないものは感知しにくく、知らないうちに曝露している可能性があり、非常に危険である。そのため、使用試薬を選定する場合には、ガス化した際に排気されるガス量を大まかに計算し、許容範囲内かどうか確認する必要がある。

### 流通式ガス化装置のポンプ性能の確認

本研究では流通式ガス化装置のポンプに HPLC ポンプ (NP-FX-10、日本精密科学) を使用しており、流量を任意で変更できる仕様であった。そのため、HPLC ポンプで設定した流量と実際の流量が一致するのか、一致しない場合には設定流量をどの値にすれば目的の流量が流れるかを調査した。流通式ガス化装置においてポンプが正常に動作することを確認することは圧力制御にも関わってくるため、重要であると考え、記載した。調査手順は以下に示す。

- ①HPLC ポンプの出口に背圧弁と圧力計を接続する。
- ②HPLC ポンプの流量を任意の値にセットし、水を流通させる。
- ③背圧弁を閉め、実験に使用する圧力に合わせ、系内圧力が安定するまで待つ。
- ④圧力が安定したらストップウォッチで時間を測りながらメスシリンダーで流出した水量を計測する。
- ⑤HPLC で設定した流量と実際の流量をプロットして性能曲線を作成する。

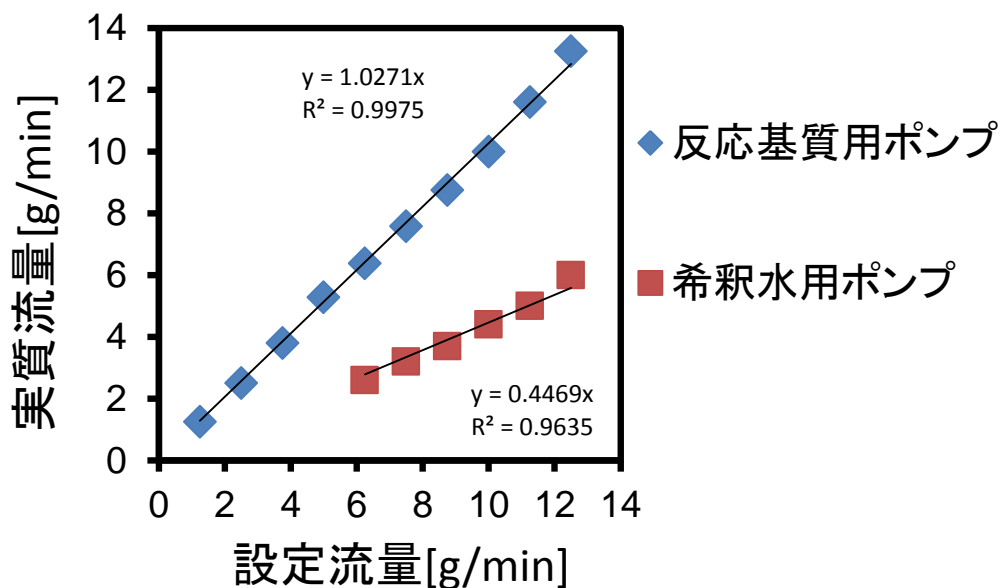


図 1：ポンプ性能確認のための性能曲線

(反応基質用：25 MPa、設定流量 1.25～12.5 g/min、希釈水用：25 MPa、設定流量 6.25～12.5 g/min)

### 緊急停止

本項では流通式超臨界水ガス化装置における緊急停止手順について記載する。なお、本項における緊急停止措置は急激な圧力上昇が起きた場合を想定している。

#### 緊急停止手順

- ①急激な圧力上昇を確認した場合、圧力が上昇することを防ぐため、送液ポンプを停止させる。
- ②温度の上昇を防ぐため、反応器を溶融塩から取り出し、塩浴の電源を切る。この時、冷却水は流し続ける。
- ③反応管内が 100℃以下になったことを温度計で確認し、背圧弁をゆっくり開け、圧力を開放する。

## 参考文献

### 第 1 章

[1]資源エネルギー庁ホームページ

<http://www.enecho.meti.go.jp/>

[2]資源エネルギー庁「平成 27 年度エネルギーに関する年次報告（エネルギー白書 2016）」

<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016html/>

[3] 日本エネルギー学会、「バイオマスハンドブック 第二版」、オーム社、2009

[4] 環境省ホームページ：平成 25 年度 産業廃棄物の排出・処理状況について

<http://www.env.go.jp/press/files/jp/28771.pdf>

[5] 農林水産省「バイオマスをめぐる現状と課題」

[http://www.maff.go.jp/j/biomass/b\\_kenntou/01/pdf/1\\_1.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_kenntou/01/pdf/1_1.pdf)

[6] 環境エネルギー研究所「自然エネルギー白書 2016」

[7] 日高 亮太、木内 崇文、スタシニー プラニートラッタナノン、加藤也寸彦、石橋 洋一、羽島 康文：食品廃棄物からのバイオエタノール化技術の開発：新日鉄エンジニアリング技報 Vol. 2, 2011

[8] 資源エネルギー庁：バイオ燃料のいま

[http://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/new\\_energy/pdf/baio\\_ima.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/new_energy/pdf/baio_ima.pdf)

[9] 農林水産省ホームページ：我が国におけるバイオエタノールの生産動向

[http://www.maff.go.jp/j/biomass/b\\_energy/pdf/bea\\_03.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_energy/pdf/bea_03.pdf)

[10] 奥野芳男、李玉友、佐々木宏、関廣二、上垣内郁夫：生ごみと汚泥の高濃度混合メタン発酵に及ぼす汚泥比率と発酵温度の影響：土木学会論文集 No. 734/VII-27, 75-84, 2003, 5

[11] 農林水産省ホームページ：食品廃棄物等のメタン化設備のタイプ別の普及状況、及び今後のニーズについて

[http://www.maff.go.jp/j/budget/yosan\\_kansi/sikkou/tokutei\\_keihi/seika\\_h24/shokusan\\_ippan/pdf/h24\\_ippan\\_177\\_02.pdf](http://www.maff.go.jp/j/budget/yosan_kansi/sikkou/tokutei_keihi/seika_h24/shokusan_ippan/pdf/h24_ippan_177_02.pdf)

[12] JFE エンジニアリングホームページ

<http://www.jfe-eng.co.jp/>

[13] 化学工学会超臨界流体部会「超臨界流体入門」、丸善、2008

[14] 中原勝：超臨界水の構造と物性：Netsu Sokutei, 31, 2004, 14-22

[15] M. Uematsu and E. U. Franck: Static Dielectric Constant of Water and Steam: Journal of Physical and Chemical Reference Data, 9, 1980,1291-1307

- [16] Peter Atkins, Julio de Paula :「アトキンス 物理化学要論 第6版」、東京化学同人、2016
- [17] J.C. Tanger IV and K. S. Pitzer: Calculation of the Ionization Constant of H<sub>2</sub>O to 2,273 K and 500 MPa: *AIChE Journal*, 35, 1989, 1631-1638
- [18] 文部科学省ホームページ：科学技術・学術審議会配布資料：第四章 水  
の特性を生かした様々な活用 2 超臨界水  
[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.htm)
- [19] Lili Qian, Shuzhong Wang, Donghai Xu, Yang Guo, Xingying Tang, Laisheng Wang :Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review: *Water Research* 89, 2016, 118-131
- [20] Mitsuru Sasaki, Bernard Kabyemela, Roberto Malaluan, Satoshi Hirose, Naoko Takeda, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai: Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water: *Journal of Supercritical Fluids* 13, 1998, 261-268
- [21] Sonil Nanda, Sivamohan N. Reddy, Howard N. Hunter, Ajay K. Dalai, Janusz A. Kozinski: Supercritical water gasification of fructose as a model compound for waste fruits and vegetables: *The Journal of Supercritical Fluids* 104, 2015, 112-121
- [22] T. Samanmulya, S. Inoue, T. Inoue, Y. Kawai, H. Kubota, H. Munetsuna, T. Noguchi, Y. Matsumura: Gasification Characteristics of Amino Acids in Supercritical Water: *Journal of the Japan Institute of Energy*, 93, 2014, 936-943
- [23] 宗綱洋人、今村邦彦、玉井正弘、樋口浩一、橋本寿之、野口賢二郎、松村幸彦：超臨界水を利用した食品廃棄物のガス化の基礎的検討： *Journal of the Japan Institute of Energy* 88, 2009, 147-154
- [24] 松村 幸彦、山下 泰直、井上 修平、川井 良文、清水 嘉久、野田 洋二、美濃輪 智朗：各種バイオマスに関する超臨界水ガス化反応速度定数の比較：化学工学会第42回秋季大会要旨集, 2010
- [25] 岡島いづみ、下山大輔、佐古 猛：化学工学会第36回秋季大会要旨集, 2004
- [26] T.Yoshida and Y. Oshima:Patial Oxidative and Catalytic Biomass Gasification in Supercritical water: A Promising Flow Reactor System: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 2004,4097-4104
- [27] 泉崎 幸宏、朴 基哲、富安 博：超臨界水中における触媒を用いた有機物の分解-バイオマスの分解と燃料生成-：化学工学会第36回秋季大会要旨集,

2004

- [28] 中村 昭史、清永 英嗣、三浦 健、清水 嘉久、野田 洋二、美濃輪 智朗、松村 幸彦：家畜排泄物の超臨界水ガス化技術の開発：化学工学会第 38 回秋季大会要旨集, 2006
- [29] Youjun Lu, Yiming Zhu, Sha Li, Ximin Zhang, Liejin Guo: Behavior of nickel catalysts in supercritical water gasification of glucose: Influence of support: Biomass and Bioenergy 67, 2014, 125-136
- [30] S. Y. Bircan, H. Kamoshita, R. Kanamori, Y. Ishida, K. Matsumoto, Y. Hasegawa, K. Kitagawa: Behavior of heteroatom compounds in hydrothermal gasification of biowaste for hydrogen production: Applied Energy, 88, 2011, 4874-4878
- [31] Mitsumasa Osada, Norihito Hiyoshi, Osamu Sato, Kunio Arai, Masayuki Shirai: Effect of Sulfur on Catalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water: Energy & Fuels 21, 2007, 1400-1405
- [32] 福井啓祐：超臨界水を用いた連続式下水汚泥ガス化プロセスに関する検討：東京大学大学院 修士論文, 2015
- [33] D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J. Sealock. Jr, E. G. Baker: Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction: Industrial and Engineering Chemistry Research, 33, 1994, 566-574
- [34] 環境省ホームページ：バイオマス系廃棄物の組成データベースとその利用  
[https://www.env.go.jp/recycle/waste/conf\\_raw\\_g/07/ref02.pdf](https://www.env.go.jp/recycle/waste/conf_raw_g/07/ref02.pdf)

## 第 2 章

- [1] 和光純薬工業 SDS L-システイン
- [2] 高田十志和、村井利昭、小川智、佐藤総一「現代有機硫黄化学—基礎から応用まで—」、化学同人、2014
- [3] Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, KEGG MEDICUS 医薬品成分検索  
<http://www.kegg.jp/kegg/medicus/>
- [4] S. Y. Bircan, H. Kamoshita, R. Kanamori, Y. Ishida, K. Matsumoto, Y. Hasegawa, K. Kitagawa: Behavior of heteroatom compounds in hydrothermal gasification of biowaste for hydrogen production: Applied Energy, 88, 2011, 4874-4878
- [5] 和光純薬工業 SDS タウリン

- [6] 板野 一臣、「魚介類に含まれる成人病予防物質 (2) タウリン」、生活衛生、Vol. 32 (1988) No. 1 P 21-24
- [7] 薩 秀央「タウリンの多彩な生理作用と動態」、化学と生物、第 45 巻、第 4 号、pp. 273 - 281 (2007)
- [8] 大正富山医薬品株式会社ホームページ、タウリン酸 98%「大正」製品情報、<http://medical.taishotoyama.co.jp/data/tenp/htm/tap98/1tenpu.htm>
- [9] 釜谷美則：入門講座“はかる”ための基礎知識 吸光光度法：ぶんせき, 4, 2008
- [10] 知的財産ポータルサイト：特開 2015-66468：アンモニア合成触媒及びアンモニアの製造方法  
<http://ipforce.jp/patent-jp-A-2015-66468>

### 第 3 章

- [1] 日本エネルギー学会、「バイオマスハンドブック 第二版」、オーム社、2009
- [2] 島津製作所 環境計測事業部「全有機体炭素計 TOC-V CPH/CPN ユーザーズマニュアル」
- [3] 和光純薬工業 SDS L-システイン
- [4] 和光純薬工業 SDS タウリン
- [5] 井原公生：超臨界水を用いた排水中の硫黄化合物処理プロセスの開発：化学工学会第 40 回秋季大会要旨集, 2008
- [5] G. Chen, S. Chen, Z. Song, X. Zhao, C. Ma : Lignite sulfur transformation during the supercritical water gasification process : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 116, 2015, 161-167
- [6] 東北大学多元物質科学研究所ホームページ  
<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/kaimen2002/2002-5-2.pdf>
- [7] Peter Atkins, Julio de Paula : 「アトキンス 物理化学要論 第 6 版」、東京化学同人、2016

### 第 4 章

- [1] 福井啓祐：超臨界水を用いた連続式下水汚泥ガス化プロセスに関する検討：東京大学大学院 修士論文, 2015
- [2] D.L.Trimm: Fundamental Aspects of the Formation and Gasification of Coke: Academic Press, New York, 1983
- [3] D. C. Elliott, M. R. Phelps, L. J. Sealock. Jr, E. G. Baker: Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow

Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction: Industrial and Engineering Chemistry Research, 33, 1994, 566-574

[4] G. Chen, S. Chen, Z. Song, X. Zhao, C. Ma : Lignite sulfur transformation during the supercritical water gasification process : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 116, 2015, 161–167

[5] T. Samanmulya, S. Inoue, T. Inoue, Y. Kawai, H. Kubota, H. Munetsuna, T. Noguchi, Y. Matsumura: Gasification Characteristics of Amino Acids in Supercritical Water: Journal of the Japan Institute of Energy, 93, 2014, 936-943

[6] N. Meng, D. Jiang, Y. Liu, Z. Gao, Y. Cao, J. Zhang, J. Gu, Y. Han : Sulfur transformation in coal during supercritical water gasification: Fuel, 186, 2016, 394-404

[7] 高田十志和、村井利昭、小川智、佐藤総一「現代有機硫黄化学—基礎から応用まで—」、化学同人、2014

[8] Peter Atkins, Julio de Paula : 「アトキンス 物理化学要論 第6版」、東京化学同人、2016

## 謝辞

本研究は東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 布浦研究室で2年間に渡って行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり多くの方にお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻環境安全システム学分野の布浦鉄兵准教授には、超臨界水や廃棄物に関する知識に乏しい私に指導教官として丁寧かつ熱心に指導していただきました。時には研究以外のことも気さくに相談に乗っていただき、研究を進める上でとても支えになりました。

東京大学環境安全研究センターの澤井理助教には分析手法や研究についての様々なアドバイスをいただきました。特に分析機器の扱いについては厳しくも暖かいご指導を頂きました。また、就職活動中にはエントリーシートの添削等もしていただきました。

副査の太友順一郎准教授には本研究について精査していただき、他分野の視点から多くのご意見を賜りました。頂いた貴重なご指摘やご意見によってより深みのある研究にすることができました。

環境安全研空センターの佐藤佐和子様並びに環境システム学専攻事務の宮崎美穂様には各種事務手続きの代行をしていただきました。手続きに関して疑問や不備があった際にも優しく対応していただきました。

東京大学物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔様、X線実験室の矢島健様、共同利用係の吉村太志様には物性研究所の共同利用について便宜を諮っていただき大変感謝しております。

東京大学環境安全センターの伊東篤信様にはお忙しい中 EDX の使用に当たりご助力いただき、感謝しております。

大島研究室の秋月信助教授には分析装置の利用についてのご助力だけでなく、研究についての相談にも乗っていただき感謝しております。

専攻の先輩である松本祐太氏、下田絵里子氏、専攻同期である井上拓紀氏、升川駿氏、松本栄祐氏には他研究室にもかかわらず研究に関して非常に多くのご指摘やご助力を頂きました。ありがとうございました。

先に修了された梶伸之介氏、佐鳥博俊氏、對馬宏明氏、原宇広氏、博士課程の Gamlath Disni 氏には研究についてだけでなく、進路や実生活についても相談に乗っていただきました。研究室内に同期がいなくても楽しく過ごせたのは先輩方のおかげです。大変感謝しております。

飯田裕樹氏、平井晴菜氏、三好列氏には研究室の運営を率先して行っていたいただき感謝しております。おかげさまで楽しい研究室旅行や飲み会に参加することができました。ありがとうございました。



環境システム学専攻の先生方をはじめ、先輩、同期、後輩の方々には学生生活の様々な場面でお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

最後に大学院進学というわがまを叶えてくれた家族に厚く感謝申し上げます。